

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE : 63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

PAR

HENRI BLANCHON

Ingénieur-Chimiste (E. C. I. L.)

- 1^{re} THÈSE.** — PHÉNOMÈNES D'ÉNOLISATION. RECHERCHES SUR LA
PRÉPARATION DES ÉNOLS ET LEURS PROPRIÉTÉS.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juillet 1930, devant la Commission d'Examen.

MM. V. GRIGNARD . . .	Président
R. LOCQUIN . . .	} Examinateurs
AUMÉRAS . . .	

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A, N°

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

PAR

HENRI BLANCHON

Ingénieur-Chimiste (E. C. I. L.)

1^{re} THÈSE. — PHÉNOMÈNES D'ÉNOLISATION. RECHERCHES SUR LA
PRÉPARATION DES ÉNOLS ET LEURS PROPRIÉTÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juillet 1930, devant la Commission d'Examen.

MM. V. GRIGNARD . . . *Président*

R. LOCQUIN . . . }
AUMÉRAS } *Examineurs*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1930

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. VANEY, ✱,  I., ✱.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I.
GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C.; RIGOLLOT, ✱,  I.
VAUTIER,  I., LE VAVASSEUR, ✱,  I.
OFFRET, ✱,  I., ✱.
COUTURIER, ✱,  I., ✱.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
KÖHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique.*
SIRE,  I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱,  I., ✱, *Botanique.*
THOVERT, ✱,  I., ✱, *Physique.*
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱,  I., ✱, *Zoologie.*
LONGCHAMBON, ✱, ✱, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale.*
ROMAN,  I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN,  I., *Botanique.*
DÉJARDIN,  I., *Physique.*
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD,  I., *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie.*
PELOSSE,  I., *Sériciculture.*
DONCIEUX,  I., P. C. N., *supérieur.*
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH,  I., *Physiologie.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN,  I.



A M. LE PROFESSEUR GRIGNARD

Membre de l'Institut, Prix Nobel
Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon
Directeur de l'École de Chimie Industrielle

Hommage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS



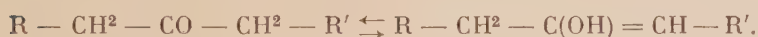
Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ÉNOLISATION

OBTENTION DES FORMES ÉNOLIQUES ET LEURS PROPRIÉTÉS

INTRODUCTION

Les chimistes, au cours de leurs recherches sur les cétones furent conduits à admettre que, dans des conditions mal définies, les formes cétoniques pouvaient se tautomériser en formes énoliques, d'après le schéma suivant :



De nombreuses années se sont écoulées depuis que fut créée l'expression de forme énolique d'une cétone. Mais, pendant longtemps, celle-ci parut tout juste posséder la valeur d'un cliché conventionnel, capable de faciliter la compréhension de certaines réactions.

En effet, si le mécanisme des préparations de l'éther acétylacétique par action du sodium sur l'acétate d'éthyle ; des β dicétones par la méthode de Claisen, et d'autres corps à fonction cétonique, put facilement être élucidé en supposant la formation intermédiaire d'énolates, il parut pendant longtemps impossible d'isoler une combinaison de ces corps hypothétiques.

Dans tous les cas, la certitude fut vite acquise que si les cétones pouvaient, au cours de réactions déterminées, donner naissance à des formes énoliques, ou à des combinaisons de celles-ci, rien ne subsistait plus, dans le terme final, de ces tautomérisations.

Cependant, plus tard, MM. Bouveault et Locquin (1), Semmler (2), Mannich (3), Hancu (4), Arbusow (5) réussirent à isoler et à caractériser différentes combinaisons des énols : les éthers méthyliques et les éthers acétiques, en particulier. Un progrès notable était ainsi accompli, car ces travaux montraient que la tautomérisation d'une cétone en son énol constituait un fait expérimental certain.

Mais, les énols eux-mêmes demeuraient inaccessibles. Toutes les tentatives effectuées en vue de les libérer des combinaisons précédentes furent vaines. Invariablement la saponification conduisait à des cétones, par suite de la sensibilité extrême des énols aux agents chimiques, en général.

Aussi, longtemps encore, les énols devaient briguer en vain leur classement parmi les espèces chimiques définies ; longtemps encore, ils devaient garder le secret de leur préparation.

Il faut arriver en 1920 pour relever dans la littérature chimique la présentation par plusieurs auteurs : Meyer et Schoeller (6), Dieckmann (7) notamment, de formes énoliques libres. Mais l'identité et surtout la pureté de celles-ci ne furent pas rigoureusement établies. Il est probable que les auteurs obtinrent surtout des mélanges céto-énoliques. Il faut remarquer aussi que ces énols, en général de structure complexe, furent souvent obtenus au cours d'expériences

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 1061.

(2) *BER*, t. XLII, p. 2.016 (1909).

(3) *BER*, t. XLII, p. 1054 (1909).

BER, t. XLIII, p. 1193 (1909).

(4) *BER*, t. XLII, p. 1054 (1909).

BER, t. XLIII, p. 1.193 (1910).

(5) *Journ. Soc. ph. ch. russe*, t. LX, p. 646.

(6) *BER*, t. LIII, p. 1.410. *Z. B.* 1920. 3, 665.

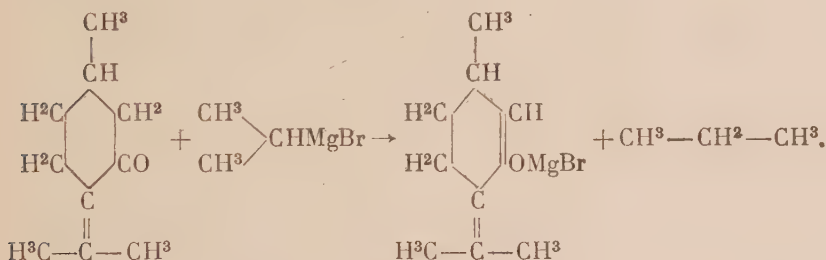
BER, t. LIV, p. 579. *Z. B.* 1921. 2, 898.

(7) *BER*, t. LV, p. 2470.

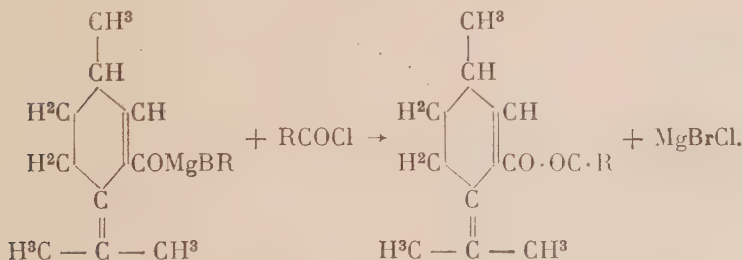
ayant un autre but. Ainsi aucune méthode générale d'obtention n'était encore à la portée du chimiste.

MM. Grignard et Savard (1) sont certainement les premiers qui réussirent à isoler un énol pur : le pulégone-énol, et qui purent indiquer une technique susceptible d'être généralisée.

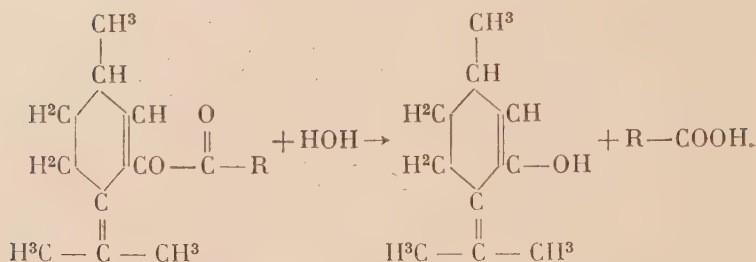
Leur méthode a son point de départ dans les phénomènes d'énolisation déterminés par les Organo-Magnésiens sur les cétones. Dans les cas de la pulégone ces phénomènes étaient particulièrement importants. Certains Organo-Magnésiens, comme le bromure d'isopropyl-magnésium, permettaient d'obtenir une énolisation totale :



MM. Grignard et Savard transformèrent l'énolate magnésien formé en un éther-sel de la forme énolique, au moyen d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride d'acide. Ils constatèrent alors que l'éther-sel était hydrolysable par l'eau seule.



(1) *C. R.*, 1924, t. CLXXIX, p. 1573 ; 1926, t. CLXXXII, p. 422 ; *Bul. Soc. chim.*, 1925, p. 597 ; *Bull. Soc. chim. Belg.* 1927, p. 97.



Ce fait leur permet d'isoler le pulégone-énol et l'isopulégone-énol dans d'excellentes conditions ; l'action néfaste des agents de saponification étant écartée. MM. Grignard et Mingasson (1) montrèrent ensuite que dans le cas où la saponification de l'éther-sel d'énol n'était pas réalisable par l'eau seule, on pouvait la provoquer par ébullition avec une solution d'acide oxalique, ce corps étant plutôt un stabilisateur de la forme énolique comme l'a indiqué Rumeau (2).

L'ensemble des réactions utilisées pouvait être appliqué à un grand nombre de cétones, et conduire au même résultat : préparer un énol pur pour chacune d'elles.

C'est ce travail de généralisation que nous avons poursuivi. Avant de tenter d'obtenir des énols, nous avons comparé l'aptitude à l'énolisation par le réactif de Grignard de quelques cétones choisies en vue d'un développement théorique de la question. Pour chaque cétone, pour chaque Organo-Magnésien, nous avons trouvé un coefficient d'énolisation. Par examen de l'ensemble obtenu, nous avons cherché à élucider le processus des phénomènes d'énolisation, et avons trouvé notamment plusieurs arguments favorables à la théorie qu'avait émise M. Grignard sur la décomposition des complexes magnésiens oxoniums.

Après avoir déterminé au moyen des Organo-Zinciques la quantité d'énol préexistant dans chaque cétone, nous avons chiffré l'action propre des organo-magnésiens en tant

(1) *C. R.*, 1927, t. CLXXXV, p. 1552.

(2) *Bull.* 1914, p. 782.

qu'action énalisante, et avons défini le pouvoir énalisant d'un organo-magnésien.

Après avoir préparé quelques énoles par la méthode de MM. Grignard et Savard, nous avons mis à contribution un autre procédé d'obtention susceptible d'être utilisé dans les cas où l'action des organo-magnésiens sur les cétones s'avère insuffisante, en tant que productrice d'énoles. Ce nouveau procédé met en œuvre les dérivés monochlorés éthy-léniques, qui constituent des éthers chlorhydriques des énoles.

Les énoles préparés par ces deux voies ont été examinés au point de vue de leur résistance propre et de leur stabilité vis-à-vis des divers agents chimiques. Nous avons étudié et comparé quelques méthodes pouvant servir à les déceler et à les doser.

En résumé, on trouvera dans ce travail :

1° Une étude des phénomènes d'énoélisation produits par les organo-magnésiens sur les cétones, et dans ce but, la mise au point d'une méthode de dosage des oxhydrides par les organo-magnésiens dissous dans l'éther ordinaire.

2° Préparation de quelques énoles ;

3° Examen de ces énoles.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la haute direction de M. le Professeur Grignard. C'est avec la plus vive gratitude que je le remercie de m'avoir confié un sujet qui, avide d'explications et d'hypothèses, ajoutait au plaisir du travail matériel, le charme prenant de l'imagination. Il a été constamment pour moi un guide bienveillant, et dont la compétence n'a certes nul besoin de recevoir ici un nouvel hommage. Son expérience m'a permis de franchir maints obstacles que dans ma précipitation, j'avais cru insurmontables.

Qu'il me soit permis enfin de remercier bien vivement les Établissements Kuhlmann, dont la générosité en subventionnant ces recherches, en a permis l'exécution.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION ÉNOLISANTE DES ORGANO-MAGNÉSIENS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Depuis que le réactif de Grignard est utilisé en chimie organique, la remarque fut faite à plusieurs reprises que son action sur les cétones ne conduisait parfois à l'alcool tertiaire qu'avec un faible rendement. Cette insuffisance put être expliquée, dans certains cas, par la manifestation de phénomènes de réduction ou de condensation. Mais dans d'autres cas, une quantité notable de la cétone mise en œuvre fut retrouvée inaltérée en fin d'opération.

C'est ainsi que M. Grignard (1) faisant réagir pour la première fois l'iodure de méthylmagnésium sur la pulégone, retrouva dans le produit de la réaction, la moitié environ de la pulégone initiale. Depuis, Rupe (2) en préparant le méthylpulégène par la même voie fit une constatation identique.

(1) Thèse 1901.

(2) BER, 1912, t. XLV, p. 1.528.

De même Saitzew (1) ne put obtenir l'éthylpulégol au moyen du bromure d'éthyl-magnésium qu'avec un rendement de 25 % environ.

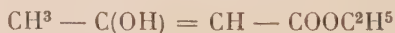
Enfin, M. Grignard (2) envisageant la préparation d'un glycol bitertiaire, ou celle d'un alcool renfermant un groupement éther-sel, par action du bromure de méthyl-magnésium sur l'éther acétylacétique, n'isola finalement que l'éther acétylacétique qu'il avait mis en réaction.

Ces exemples sont choisis parmi les plus démonstratifs ; beaucoup d'autres, moins nets, passèrent inaperçus.

Cette faiblesse occasionnelle d'une méthode très active, en général, ne saurait s'expliquer par le fait d'une réaction incomplète. Une telle hypothèse, admissible à la rigueur dans certains cas, était à rejeter dans beaucoup d'autres. Si on l'appliquait à la réaction du bromure de méthyl-magnésium sur l'éther acétylacétique, il faudrait supposer l'absence totale de réaction ; or celle-ci se produisait visiblement, et était même très vive.

D'ailleurs dans tous les travaux ayant trait à l'action du réactif de Grignard sur les cétones, il est un phénomène, auquel il n'a pas toujours été prêté suffisamment d'attention. Ce phénomène est le dégagement gazeux, susceptible de fournir de précieuses indications sur l'origine et la nature des réactions secondaires, qui se présentent souvent à l'attention du chimiste. Un dégagement d'hydrocarbure éthylénique indique un phénomène de réduction, conduisant à un alcool secondaire, de même condensation en carbone que la cétone employée ; un dégagement d'hydrocarbure saturé dénote un phénomène d'énolisation.

L'observation de ce dégagement gazeux incita M. Grignard à penser que l'éther acétylacétique réagissait sur le bromure d'éthyl-magnésium sous la forme d'un mono-énol :



sans expliquer cependant l'absence de réaction sur la fonction éther-sel.

(1) *Journ. Soc. ph. ch. russe* 1913, t. XLV, p. 1.571.

(2) *C. R.* 1902, t. CXXXIV, p. 849.

M^{me} Bredt-Savelsberg (1) reconnut de la même façon que le camphre était en partie énolisé par les organo-magnésiens. Ayant mesuré et analysé les gaz dégagés au cours des réactions, elle put chiffrer l'énolisation déterminée par chaque organo-magnésien.

Enfin, MM. Grignard et Savard (2) travaillant, à peu près en même temps, sur la pulégone, remarquèrent que l'addition d'un organo-magnésien à cette cétone s'accompagne toujours d'un abondant dégagement d'hydrocarbure saturé, pouvant atteindre 22 l. 4 par molécule de cétone (cas du bromure d'isopropyl-magnésium). L'énolisation était alors totale.

Les phénomènes d'énolisation qui prennent naissance dans les réactions organo-magnésiennes ne sont donc pas rares. Leur examen présente un double intérêt. Tandis qu'il peut permettre d'accroître nos connaissances sur l'énolisation en général, il peut parfois fournir l'explication des anomalies qui se présentent lorsque le réactif de Grignard est utilisé à la préparation synthétique d'alcools.

Pour déceler et évaluer ces phénomènes, surtout lorsqu'ils ne se manifestent que faiblement, la méthode est peu précise, qui consiste à isoler l'énol ou la cétone, qui prend naissance par tautomérisation de celui-ci. Pour un travail théorique, il est indispensable de mesurer les volumes d'hydrocarbures saturés qui se dégagent pendant les réactions étudiées. Il est alors possible de chiffrer l'énolisation avec une assez grande précision. On a une véritable méthode de dosage, et non plus une simple méthode de diagnose.

(1) *Journ. für prakt. chem.* 1924, t. CVII, p. 65.

(2) *C. R.*, t. CLXXIX, p. 1.573.

CHAPITRE II

PHÉNOMÈNES D'ENOLISATION PRODUITS PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS DISSOUS DANS L'OXYDE D'AMYLE

Les exemples d'énolisation que nous avons cités, et en général tous ceux couramment observés, étaient toujours engendrés par des organo-magnésiens dissous dans l'éther ordinaire. Il était probable que l'utilisation d'un autre solvant ne supprimerait pas l'énolisation. Cependant, il nous a paru intéressant de faire quelques expériences de contrôle, ces expériences pouvant au surplus permettre d'établir l'influence de la nature du solvant sur l'intensité du phénomène.

Le solvant choisi fut l'oxyde d'amyle, souvent employé dans le dosage des oxhydrides par les organo-magnésiens. Ce sont d'ailleurs de véritables dosages d'oxhydrides que nous avons effectués, en suivant exactement la technique élaborée par Zerevitinoff (1). Nous avons toutefois pris la précaution de vérifier que les gaz recueillis ne renfermaient pas d'hydrocarbures éthyléniques.

Les résultats obtenus à la température de 15° furent les suivants :

(1) BER, 1907, t. XL, p. 2.023 ; BER, 1908, t. XLI, p. 2.223 ; BER, 1910, t. XLIII, p. 3.590 ; BER, 1914, t. XLVII, p. 1.659.

Cétone	Organo-Magnésien	Enolisation 0/0	Cétone	Organo-Magnésien	Enolisation 0/0
Acétone	CH^3MgI	5,5	Menthone	CH^3MgI	8,5
»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	6,4	»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	9,7
»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$	6,3	»	$\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	8,8
»	$\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	3,2	»	$\text{sec.C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$	15,5
Carvone	CH^3MgI	4,3	Pulégone	CH^3MgI	14,3
»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	5,4	»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	24,8
»	$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$	4,4	»	$\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	20,7
»	$\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0	»	$\text{C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	16,6

Ainsi les organo-magnésiens dissous dans l'oxyde d'amylo sont doués d'un faible pouvoir énolisant. Ils se différencient peu dans leur action sur une même cétone. Comme avec les organo-magnésiens dissous dans l'éther ordinaire, la pulégone paraît privilégiée.

Quelques facteurs ont été examinés, qui étaient susceptibles d'influer sur les résultats précédents.

INFLUENCE DE LA PROPORTION DES RÉACTIFS

Des dosages effectués avec des proportions de réactifs très différentes, notamment avec un gros excès de réactif magnésien ont fourni des résultats identiques aux précédents.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES RÉACTIFS

La dilution du milieu réactionnel est sans influence. En effet, toutes conditions égales, si l'on fait varier le volume de solvant dans la proportion de 1 à 10, les volumes de gaz recueillis restent égaux.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE RÉACTION

Le dégagement gazeux s'effectue généralement dans un temps très court, souvent brutalement. Par abandon des réactifs pendant 24 heures, on n'observe pas de variation notable du volume gazeux, si l'on fait les lectures à la même température.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Des expériences faites à des températures variables indiquent que la température influe sur l'énolisation qui croît avec elle. Par exemple, avec la pulégone et le bromure d'éthyl-magnésium, l'énolisation est de :

22,5 %	à 10°
27,8 %	à 16°
30,3 %	à 20°
33,7 %	à 25°
36,7 %	à 35°
40,1 %	à 50°

Elle augmente donc des 2/3 environ, quand la température passe de 10° à 35°, et elle est presque doublée, quand on atteint 50°. Cette influence de la température avait déjà été observée par MM. Grignard et Savard pour la même cétone avec les organo-magnésiens dissous dans l'éther ordinaire.

CONCLUSION

Les organo-magnésiens préparés dans l'oxyde d'amylo possèdent, comme ceux préparés dans l'éther ordinaire des propriétés énoisantes, mais à un degré moindre. Il suffit, pour s'en convaincre d'examiner comparativement les chiffres trouvés par MM. Grignard et Savard, et les nôtres, tous obtenus avec la pulégone, et à la même température de 40°.

Organo-Magnésium dissous dans l'oxyde d'amylo	Enolisation o/o	Organo-Magnésien dissous dans l'éther ordinaire	Enolisation o/o
CH ³ MgI	19,5	CH ³ MgI	26,5
C ² H ⁵ MgBr	37,1	C ² H ⁵ MgBr	46,5
C ² H ⁵ MgI	29,8	C ² H ⁵ MgI	40,0
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	32,3	<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	59,0
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	28,3	<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	44,0

Les organo-magnésiens dissous dans l'oxyde d'amyle ne doivent donc pas être utilisés pour des mesures ayant pour but d'évaluer les propriétés énolisantes des organo-magnésiens en général, ou les possibilités d'énolisation d'une cétone. Ils conviennent peu également pour la préparation des énols par la méthode appliquée par MM. Grignard et Savard à la pulégone. Toutefois, il faut remarquer que, avant d'utiliser la méthode classique de dosage des oxhydryles par les organo-magnésiens, il faut s'assurer de l'absence de fonction cétonique dans la molécule du corps en expérimentation. Le groupement CO en s'énolisant pourrait, en effet, conduire à des résultats entachés de fortes erreurs par excès.

CHAPITRE III

PHÉNOMÈNES D'ENOLISATION PRODUITS PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS DISSOUS DANS L'ETHER ORDINAIRE

Pour effectuer des mesures d'énolisation par les organo-magnésiens dissous dans l'éther ordinaire, il ne saurait être question de transposer simplement la méthode de Zerevitinoff. En effet, le fait de remplacer l'oxyde d'amyle par l'éther ordinaire implique deux difficultés, qui sont :

1^o La tension de vapeur de l'éther, très importante à la température ordinaire ;

2^o La solubilité dans l'éther des hydrocarbures que l'on recueille, solubilité qui semble être de l'ordre de 1 à 2 volumes

Le problème avait déjà été résolu. MM. Ciusa (1), Moureu (2), Meunier, Savard (3) ont expérimenté des méthodes, dépendant toutes du même principe. Les dosages sont effectués à la température d'ébullition du milieu réactionnel, et les hydrocarbures sont alors intégralement recueillis. Les vapeurs d'éther sont condensées en partie par un réfrigérant ; le reste est éliminé des gaz par des lavages à l'acide sulfurique.

Mais cette technique présentait de sérieux inconvénients pour l'étude que nous voulions aborder. Elle nous interdisait d'opérer à la température ordinaire ; d'autre part, en égard

(1) *Gazzetta ch.*, 1920, t. L (II), p. 53.

(2) *C. R.*, 1914, p. 1.624.

(3) Thèse 1926.

aux difficultés éprouvées pour éliminer parfaitement l'éther des hydrocarbures, les lavages à l'acide sulfurique devaient être faits avec beaucoup de soin, et demandaient un temps assez long. Enfin, pour avoir de bons résultats, il fallait opérer avec des quantités de réactifs assez importantes. Ces deux dernières conditions étaient, pour nous, prohibitives, par suite du grand nombre de mesures que nous nous propositions d'accomplir.

Séduit par la rapidité et la précision auxquelles on peut arriver par l'emploi de la technique de Zerevitinoff et de son appareil, il nous parut préférable de conserver celui-ci, et d'apporter à celle-ci les modifications nécessaires.

Pour corriger l'erreur provenant de la vapeur d'éther entraînée, nous avons admis que la pression sous laquelle les gaz étaient recueillis était égale à la pression barométrique diminuée de la somme des tensions de la vapeur d'eau et de la vapeur d'éther à la température de l'expérience. Les tensions de la vapeur d'éther nous ont été fournies par les tables de Regnault.

Dans le calcul de ces pressions, il faut évidemment se résoudre à commettre des erreurs. La courbe ci-jointe tracée d'après les données de Regnault peut fournir des chiffres assez approchés, mais pas rigoureusement exacts. D'autre part, nous avons implicitement admis que nous avions affaire à de l'éther seulement, alors qu'en réalité le milieu réactionnel est un mélange de :

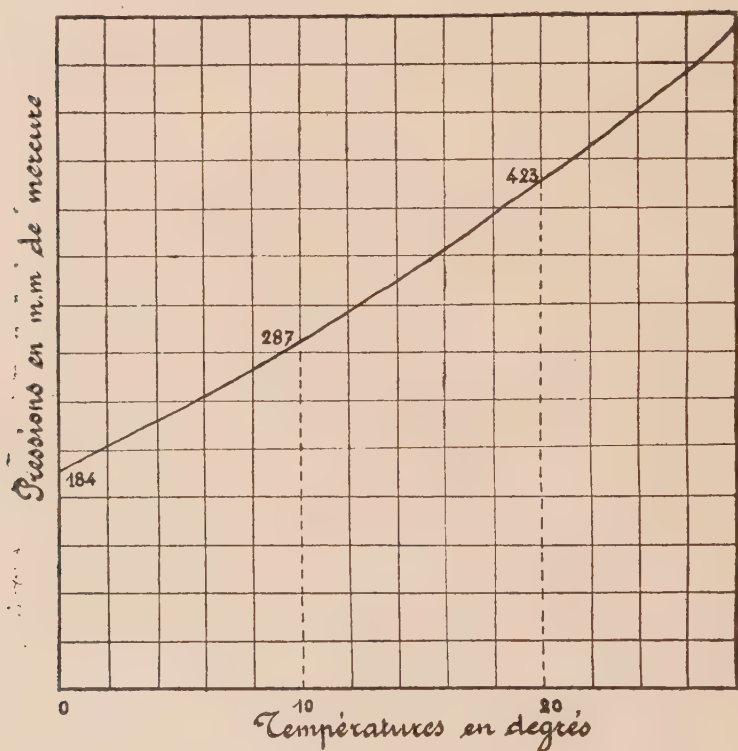
cétone + organo-magnésien + éther
avant le dégagement d'hydrocarbure ; et après de :

complexe magnésien + organo-magnésien + éther

Les tensions de vapeur de ces mélanges ne sont pas celles de l'éther pur. Pour qu'elles s'en rapprochent le plus possible, il suffit cependant de n'utiliser que des solutions d'organo-magnésiens très diluées.

Mais la cause d'erreur la plus importante peut provenir d'un mauvais équilibre de température dans l'appareil, avant ou après le dégagement gazeux, ce qui rendrait la courbe inutilisable. Pour réaliser cet équilibre, le ballon B et l'ampoule A (fig. 2) ont été complètement immergés

danc une cuve C de grande capacité, remplie d'eau maintenue à la température de la salle d'expérience. La burette L est dans les mêmes conditions grâce au manchon M, si bien que l'on opère en somme, dans un thermostat.



Courbe des tensions de vapeur de l'éther en fonction de la température (d'après Regnault).

Au début du dosage, lorsque l'on fait couler le réactif de Grignard dans le ballon B, les calories dégagées sont immédiatement absorbées par le milieu environnant, sans que l'eau de la cuve C soit sensiblement réchauffée. Si on attend un temps suffisant avant de faire la lecture, on peut estimer sans erreur sérieuse que la température n'a pas varié dans

l'appareil d'une quantité appréciable, au cours du dosage, et que l'équilibre initial est pratiquement rétabli.

Enfin, il est préférable de n'opérer qu'à des températures relativement basses (15° environ) ; celles-ci devant être déterminées avec des erreurs de 2-3 % au maximum.

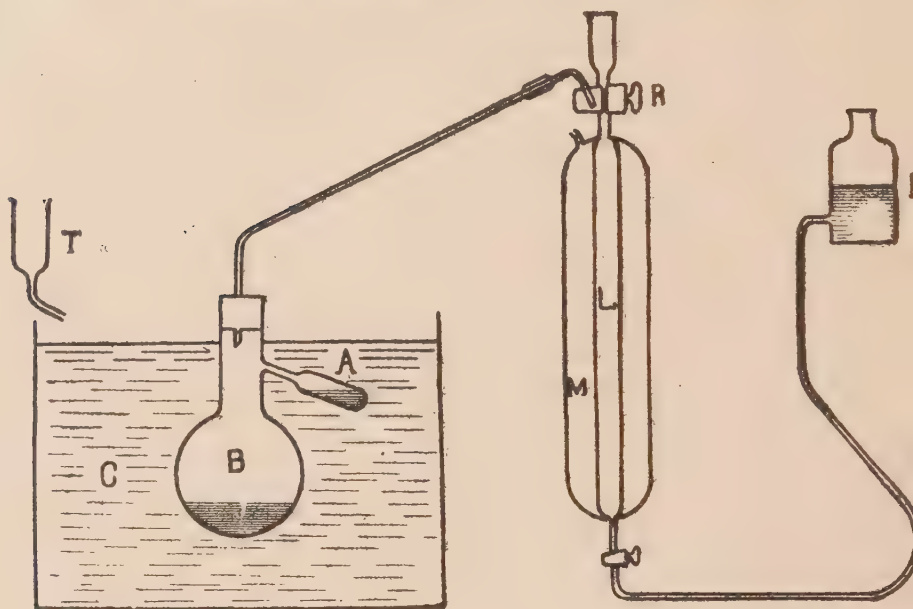
En résumé, les tensions de vapeur existant dans l'appareil de dosage peuvent être calculées à 20 millimètres près environ, ce qui correspond dans les conditions usuelles à une erreur sur les volumes d'hydrocarbures de 2 à 3 %.

2^o Pour corriger l'erreur provenant de la solubilité des hydrocarbures dans l'éther, il n'était pas possible d'avoir recours au calcul. Nous avons alors apporté à la méthode de Zerevitinoff la modification suivante :

Après mélange des réactifs dans le ballon B, et dégagement des gaz, le ballon B est plongé dans un bain-marie à 35° environ. L'hydrocarbure dissous dans l'éther est ainsi chassé à travers l'appareil, en même temps qu'une certaine quantité de vapeur d'éther, qui coopère d'ailleurs à l'entraînement de l'hydrocarbure dans la burette L. Quand le volume de gaz en L a sensiblement doublé, on ferme le robinet R, et on replonge B dans la cuve C. On attend une demi-heure environ pour permettre à l'équilibre de température de s'établir à nouveau. Puis on rouvre R. Le liquide remonte brusquement dans la burette, puis marque un temps d'arrêt. La lecture est faite alors rapidement, car le niveau remonte ensuite peu à peu. En effet, quand on rouvre R, l'équilibre de pression s'établit presque instantanément entre B et L ; puis l'hydrocarbure repasse de L en B et se redissout progressivement, diminuant ainsi, d'une manière continue, le volume gazeux. D'ailleurs, si la lecture faite on agite B, le niveau monte rapidement en L, l'agitation facilitant la redissolution de l'hydrocarbure.

Cette technique n'est évidemment pas parfaite. Cependant l'expérience a montré qu'elle était suffisante. Grâce à elle, il est possible de corriger des erreurs, pouvant atteindre couramment 20 à 30 %, quand le volume d'hydrocarbure à recueillir est faible.

En résumé, le mode opératoire que nous avons constamment utilisé est le suivant :



APPAREIL UTILISÉ POUR LE DOSAGE DES OXHYDRYLES PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS DISSOUS DANS L'ÉTHÉR.

- A. — Ampoule renfermant la solution magnésienne.
- B. — Ballon, renfermant la solution de la substance.
- R. — Robinet à trois voies, permettant de faire communiquer L avec B et avec l'atmosphère.
- L. — Burette graduée remplie d'eau.
- M. — Manchon rempli d'eau.
- F. — Flacon contenant de l'eau, et servant à soumettre les gaz contenus en L à la pression atmosphérique, avant la lecture.
- C. — Cuve remplie d'eau.
- T. — Entonnoir pour l'introduction du réactif de Grignard en A.

Quelques décigrammes de substance sont dissous dans 5 centimètres cubes d'éther, soigneusement séché. La solution est introduite en B au moyen de l'entonnoir T. Par ce même

entonnoir, on verse rapidement, dans l'ampoule A, un excès de réactif de Grignard. On bouche B, et on établit la communication avec L, puis avec l'atmosphère, au moyen du robinet R. Quand le niveau est constant en L, on fait une première lecture. Le réactif de Grignard est alors amené en B par inclinaison du ballon, la communication entre B et L ayant été établie. Le dégagement gazeux se produit brusquement. Le ballon B, sorti de la cuve, est plongé dans un récipient contenant de l'eau à 35°. Quand le volume de gaz a doublé sensiblement, on referme R, et immerge à nouveau le ballon dans la cuve. Après une demi-heure d'attente, on remet en communication B et L. Le niveau monte rapidement dans la burette. On ferme R, et on fait la lecture, en ramenant le gaz à la pression atmosphérique au moyen du flacon F.

On obtient ainsi un volume V à la température t . Le volume V_0 du gaz, dans les conditions normales de température et de pression, est donné par la formule :

$$V_0 = V \times \frac{H - (F + f)}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

dans laquelle :

H = pression atmosphérique

F = tension de la vapeur d'éther à t^0

f = tension de la vapeur d'eau à t^0 .

Dans les cas où l'on désire connaître le pourcentage en forme hydroxylée dans une substance, la formule utilisée sera :

$$X = \frac{V_0 \times M \times 100}{V_m \times p},$$

dans laquelle :

X = pourcentage en forme hydroxylée

M = poids moléculaire de la substance

V_m = volume moléculaire du gaz recueilli

p = poids de substance employé pour le dosage.

CONTRÔLE DE LA MÉTHODE

Le contrôle a été fait par des dosages d'oxhydryles effectués sur les substances suivantes :

Eau, acide benzoïque bisublimé, alcool absolu au moyen du bromure d'éthyl-magnésium

Les résultats ont été les suivants :

Substance	Poids en grammes	Température	Volume théorique à 0°-760 mm,	Volume recueilli à 0° 760 mm.	Pourcentage en forme hydroxylée
Alcool absolu	0,216	12°	105,2	101,6	96,6
»	0,245	13°	119,3	121,0	101,4
Acide benzoïque	0,306	12°,5	56,2	57,5	102,3
»	0,263	12°	48,3	49,8	103,2
»	0,287	13°,5	52,7	52,4	99,4
Eau	0,065	13°	80,8	80,1	99,1
»	0,058	12°,5	72,1	69,1	95,8
»	0,068	13°	84,6	81,6	96,4

CONCLUSION

Les résultats sont tous approchés à moins de 5 %. Les erreurs commises sont donc de l'ordre de celles que l'on observe dans l'emploi des organo-magnésiens dissous dans l'oxyde d'amyle, et cela, malgré les complications apportées par la substitution, à l'oxyde d'amyle, de l'éther ordinaire. Il faut remarquer que, dans le cas de l'éther ordinaire, l'erreur de lecture du volume gazeux est réduite d'environ 50 %, par le fait qu'on mesure un volume à peu près doublé par la présence de vapeur d'éther, et que l'erreur commise par l'œil est indépendante du volume. De plus, il se peut que la solubilité des hydrocarbures dans l'oxyde d'amyle, pour aussi faible qu'elle soit, constitue également une légère cause d'erreur dans les mesures effectuées par la méthode de Zerevitinoff.

Dans tous les cas, aux avantages reconnus à cette dernière c'est-à-dire rapidité, faible dépense de réactifs, et bonne précision, la méthode décrite permet d'ajouter celui de pouvoir utiliser les organo-magnésiens sous leur forme courante.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV

ENOLISATION DE L'ACÉTONE



L'acétone, par action des organo-magnésiens conduit aux alcools tertiaires avec des rendements généralement bons. Ce fait indiquait *a priori* qu'elle ne pouvait être que faiblement énisée. Elle présentait cependant de l'intérêt en tant que premier terme de la série grasse.

Les résultats furent les suivants : (voir tableau, page 22).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Comme il était prévu, l'acétone est faiblement énisée. Les organo-magnésiens primaires conduisent tous à une énisation du même ordre. Cependant celle-ci a tendance à diminuer quand la chaîne hydrocarbonée de l'halogénure s'accroît. Les organo-magnésiens secondaires, sans être très actifs, le sont toutefois nettement plus que les précédents ; le bromure d'isopropyl-magnésium en particulier. Seul, le

(1) Par volume théorique, nous entendons le volume qui serait recueilli, si l'énisation était totale.

Organo-Magnésien	Poids de Cétone en grs	Température	Volume théorique à 0-760 mm. en cc (1)	Volume trouvé à 0-760 mm. en cc.	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH^3MgI	0,572	13°	220,9	19,0	8,6	8,5
»	0,488	13°	169,1	14,2	8,4	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	0,431	14°	166,4	15,4	9,3	9,6
»	0,610	14°	235,5	23,3	9,9	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$	0,448	14°	172,9	15,0	8,7	8,8
»	0,571	14°	226,0	19,6	8,9	
$n\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$	0,579	13°,5	223,6	13,6	6,1	6,5
»	0,357	13°,5	137,8	9,5	6,9	
$n\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,422	14°	162,9	8,3	5,1	5,3
»	0,379	14°	146,3	8,2	5,6	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0,403	13°	155,6	13,8	8,9	9,1
»	0,401	13°	154,8	15,3	9,4	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,562	14°	216,9	17,1	7,9	8,0
»	0,511	14°	197,2	16,0	8,1	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$	0,710	14°	274,2	48,0	17,5	17,8
»	0,612	13°	236,3	43,0	18,2	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,433	13°,5	167,2	22,2	13,3	13,7
»	0,511	13°	197,3	27,8	14,1	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0,412	12°,5	159,0	18,9	11,9	12,1
»	0,501	13°	193,8	24,0	12,4	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,641	13°	247,4	25,0	10,1	10,3
»	0,524	13°	202,2	21,4	10,6	
$t\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgCl}$	0,512	13°	197,6	57,7	29,2	29,7
»	0,389	12°,5	150,1	41,5	30,3	

chlorure de butyl-magnésium tertiaire provoque une éno-
lisation importante. En somme, ce qui paraît influencer sur l'éno-
lisation de l'acétone par le réactif de Grignard, c'est, non pas
l'importance de la condensation en carbone du radical
organo-magésien, mais le fait pour celui-ci d'être primaire,
secondaire ou tertiaire. Cette différenciation avait déjà été
observée par MM. Grignard et Savard dans le cas de la
pulégone.

REMARQUE

Nous avons effectué quelques dosages, en vue de juger de

l'influence de la température sur l'intensité de l'énolisation. Dans ce but, avant le mélange des réactifs, le ballon les renfermant était porté à la température désirée au moyen d'un bain-marie. Après dégagement des gaz, le ballon était réintégré dans la cuve-thermostat, et les gaz étaient mesurés à la température ambiante.

De ces expériences, il ressortait que l'influence de la température était très faible, et pratiquement négligeable.

CHAPITRE V

ENOLISATION DE LA BUTYRONE



L'énolisation de la butyrone avait déjà été partiellement étudiée par MM. Grignard et Savard (1) à la température de 45°. Cette étude a été reprise et conduite systématiquement à la température ordinaire. Dans les mesures, il a été tenu compte du fait que l'action des organo-magnésiens sur la butyrone est accompagnée de phénomènes de réduction, ainsi que l'ont montré les travaux de Stas (2). Le produit de la réaction pouvait ainsi être constitué par un mélange de : énolate magnésien, alcoolate secondaire, alcoolate tertiaire.

L'alcoolate secondaire provient de la décomposition du complexe magnésien oxonium, avec dégagement d'hydrocarbure éthylénique : R moins H.

Pour éviter de comprendre dans le volume des hydrocarbures produits par l'énolisation ces hydrocarbures de réduction, les gaz recueillis ont été lavés à l'eau de brôme jusqu'à volume constant, et mesurés ensuite.

La butyrone mise en œuvre avait les constantes suivantes :

$$E_b : 144^{\circ}; \quad d_4^{20} : 0,8192.$$

(1) Thèse 1926.

(2) *Bull. Soc. chim. de Belg.*, oct. 1926, n° 10.

Les résultats ont été les suivants :

Organo-Magnésien	Poids de Céto	Température	Volume théorique à 00-760 mm. en cc	Volume trouvé à 00-760 mm. en cc	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,512	12°	100,4	4,8	4,8	
»	0,617	12°,5	121,1	5,2	4,3	4,5
C ² H ⁵ MgBr	0,548	13°	107,7	12,4	11,5	
»	0,517	13°	101,6	11,3	11,1	11,3
C ² H ⁵ M ₂ I	0,642	13°	126,1	10,5	8,3	
»	0,444	12°,5	87,2	7,8	8,9	8,6
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,389	12°,5	76,4	22,5	29,5	
»	0,472	13°	92,7	28,1	30,3	29,9
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,519	13°	102,0	20,9	20,5	
»	0,571	12°,5	112,2	23,8	21,2	20,8
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ HgBr	0,712	12°	139,9	20,7	14,8	
»	0,610	12°	119,8	16,6	13,9	14,3
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,531	13°	104,3	12,1	11,6	
»	6,399	13°	78,4	8,5	10,9	11,2
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,498	13°	97,8	33,8	34,6	
»	0,549	13°	107,9	38,1	35,3	34,9
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,611	13°	120,0	31,0	25,8	
»	0,640	13°	125,7	33,2	26,4	26,1
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ HgBr	0,449	13°,5	88,2	13,3	15,1	
»	0,511	12°	100,2	15,4	15,4	15,2
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ M ₂ I	0,607	12°,5	119,2	16,2	13,6	
»	0,621	13°	122,0	16,1	13,2	13,4
<i>t</i> -C ⁴ H ⁹ MgCl	0,456	13°	89,6	44,3	48,9	
»	0,477	13°,5	93,7	45,8	48,7	48,8

DISCUSSION DES RÉSULTATS

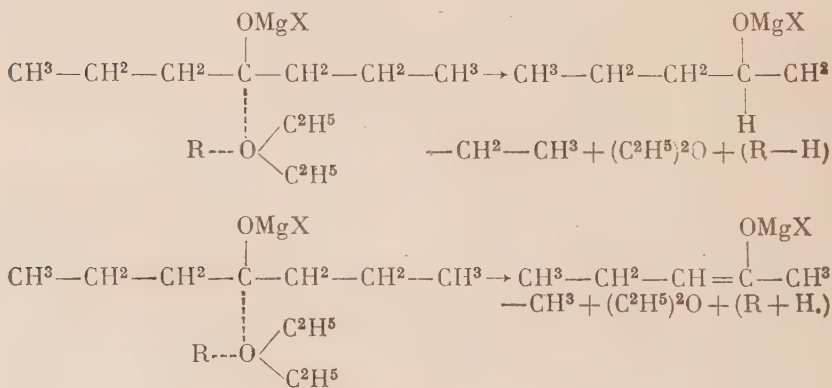
La butyrone sans être fortement émolisée, l'est notablement plus que l'acétone ; exception faire pour le cas de l'iodure de méthyl-magnésium, presque totalement inactif. Les organo-magnésiens primaires se différencient assez nettement entre eux, l'iodure de propyl-magnésium ressortant particulièrement. Les radicaux secondaires se séparent entre eux de façon très accentuée. Le radical butyl secondaire n'est pas plus actif que les radicaux primaires (le radical propyl

normal lui est même supérieur) ; le radical isopropyl, au contraire, est nettement plus énohisant. Il faut remarquer la différence très marquée entre les résultats obtenus avec les organo-magnésiens renfermant ce radical, suivant que l'on emploie le dérivé bromé ou le dérivé iodé. Enfin, le chlorure de butyl-magnésium tertiaire est nettement privilégié.

Le classement des organo-magnésiens peut être schématisé comme suit :



C'est exactement le classement trouvé par Stas avec les phénomènes de réduction, en exceptant le radical tertiaire qu'il n'a pas étudié. Cette similitude est frappante, et il est naturel de rapprocher les mécanismes de la réduction et de l'énolisation. Il suffit pour cela, de se reporter à la théorie émise par M. Grignard sur les complexes magnésiens oxoniums, et d'admettre que l'énolate de la butyrone peut prendre naissance par décomposition du complexe oxonium primitivement formé. Les phénomènes de réduction et d'énolisation sont alors mis en parallèle par les équations :



Nous verrons d'ailleurs plus loin que cette hypothèse peut être appuyée sur d'autres faits expérimentaux, et paraît

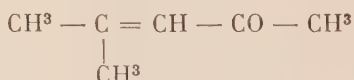
susceptible d'être appliquée à l'ensemble des phénomènes d'énolisation produits par le réactif de Grignard.

REMARQUE

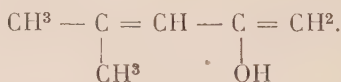
Comme pour l'acétone, quelques expériences ont montré que l'influence de la température n'était pas à retenir.

CHAPITRE VI

ENOLISATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE



L'oxyde de mésityle, par suite de la ramification de sa chaîne et de sa liaison éthyénique est une cétone de structure déjà plus complexe que l'acétone et la butyrone. L'étude de son énolisation offrait la possibilité de juger de l'influence que pouvaient avoir cette ramification, et surtout la double liaison. Il était en effet probable que la formation de l'oxhydyle énolique se ferait aux dépens de l'hydrogène du carbone primaire voisin du CO, plutôt que du carbone tertiaire. Ce fait devait avoir pour conséquence la création d'un système de doubles liaisons conjuguées dans la molécule de l'énol :



Cette possibilité était intéressante, parce qu'elle existait également dans la pulégone que MM. Grignard et Savard avaient énolisée à 100 %.

Nos mesures sont résumées dans le tableau suivant :

Organo-Magnésien	Poids de Cétohe en grs	Température	Volume théorique à 00-760 mm. en cc	Volume trouvé à 00-760 mm. en cc	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,514	13°	117,4	13,9	11,8	
»	0,512	12°,5	117,0	13,2	11,3	11,5
C ² H ⁵ MgBr	0,547	12°,5	125,0	16,7	13,4	
»	0,607	13°	138,7	18,2	13,1	13,2
C ² H ⁵ MgI	0,488	13°,5	111,5	12,8	11,5	
»	0,492	13°	112,4	12,6	11,2	11,3
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,504	14°	115,2	15,5	13,5	
»	0,710	14°	162,2	21,4	13,2	13,3
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,398	13°,5	90,9	11,2	12,3	
»	0,354	13°,5	80,9	9,7	12,0	12,1
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,412	13°,5	94,1	7,8	8,3	
»	0,614	13°,5	140,3	12,2	8,7	8,5
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,555	13°,5	126,8	8,6	6,8	
»	0,614	14°,5	94,1	6,0	6,4	6,6
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,482	14°	110,1	55,5	50,4	
»	0,493	14°	112,6	57,3	50,9	50,6
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,505	13°,5	115,4	44,8	38,8	
»	0,592	13°,5	135,3	51,6	38,2	38,4
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,707	14°,5	161,5	27,6	17,1	
»	0,604	14°,5	138,0	23,2	16,8	16,9
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,542	15°	123,8	20,0	16,2	
»	0,572	14°,5	130,7	20,9	16,0	16,1
<i>t</i> -C ⁴ H ⁹ MgCl	0,488	14°	111,5	69,1	60,2	
»	0,407	14°	93,0	55,5	59,7	59,9

DISCUSSION DES RÉSULTATS

De même que pour l'acétone, les organo-magnésiens primaires se différencient peu entre eux. Cependant le radical butyl semble défavorisé. C'est une constatation que nous ferons fréquemment. Les radicaux secondaires confèrent encore ici aux organo-magnésiens qui les renferment un pouvoir énolisant supérieur. Celui du bromure d'isopropylmagnésium est notamment tout à fait remarquable. Il est d'ailleurs à peine inférieur à celui du chlorure de butylmagnésium tertiaire, qui, dans ce cas encore, se place au

premier rang. En résumé, l'énolisation peut atteindre 60 % dans les cas favorables, et représente alors un phénomène de grande importance. Il faut, par suite, entrevoir comme possible l'influence positive exercée par la ramification de la chaîne cétonique, et par une double liaison susceptible de se conjuguer avec celle que crée l'énolisation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Des dosages effectués à diverses températures n'ont pas donné des résultats très différents entre eux, comme le montrent les pourcentages d'énolisation suivants :

Avec	C^2H^5MgBr	: 13,5 à 13° — 14,3 à 18° — 15,2 à 25°
»	C^4H^9MgBr	: 8,5 à 15° — 8,6 à 20° — 9,5 à 35°
»	$s.C^3H^7MgRr$	: 50,5 à 15° — 52,0 à 20° — 56,4 à 35°

L'influence favorable de la température est cependant certaine, surtout dans le cas du bromure d'isopropyl-magnésium.

CHAPITRE VII

ENOLISATION DE LA DIBUTYLCÉTONE



Les possibilités de tautomérisation de la dibutylcétone n'avaient jamais été constatées. Cependant, par action du réactif de Grignard, cette cétone donne un dégagement gazeux notable, quoique faible. Le gaz, recueilli, se montre exempt d'hydrocarbures éthyléniques, ce qui distingue la dibutylcétone de son homologue inférieur : la butyrone.

Nos résultats sont exposés dans le tableau, p. 32.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'énolisation de la dibutylcétone, quoique faible est intéressante en plusieurs points. Pour la première fois, les résultats représentent un cas de différenciation extrêmement net entre les organo-magnésiens primaires, secondaires et tertiaires. De plus, tous les radicaux primaires conduisent à la même énolisation ; de même les radicaux secondaires. Il est possible de ranger les organo-magnésiens dans l'ordre croissant :

primaires, secondaires, tertiaire

sans qu'il y ait empiètement d'une catégorie sur l'autre.

De plus, la dibutylcétone est moins énolisable que la butyrone, et peut être comparée à l'acétone. Il semble donc

Organo-Magnésien	Poids de Cétone	Température	Volume théorique à 0-760 mm	Volume trouvé à 0-760 mm.	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,622	13°	99,0	7,4	7,5	7,5
»	0,644	13°	101,1	7,6	7,5	
C ² H ⁵ MgBr	0,702	13°	110,7	7,6	6,9	6,8
»	0,691	13°,5	109,0	7,4	6,8	
C ² H ⁵ MgI	0,665	13°	104,9	7,5	7,2	7,3
»	0,611	13°,5	96,3	7,2	7,5	
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,597	14°	94,1	8,2	8,7	8,5
»	0,545	14°	85,9	7,1	8,3	
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,622	13°,5	98,1	8,0	8,2	8,3
»	0,714	13°,5	112,6	9,6	8,5	
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,741	13°	116,9	7,4	6,3	6,3
»	0,767	13°,5	121,0	7,6	6,3	
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,733	13°	115,6	6,7	5,8	5,9
»	0,698	13°,5	110,1	6,7	6,1	
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,606	13°	95,6	15,1	15,8	16,0
»	0,622	13°,5	98,1	15,0	16,3	
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,703	13°	110,9	17,6	15,9	15,7
»	0,719	13°,5	113,4	17,7	15,6	
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,742	13°	117,0	16,3	13,9	13,8
»	0,603	13°	95,1	13,0	13,7	
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,598	13°	94,3	13,3	14,1	13,9
»	0,609	13°	96,0	13,2	13,8	
<i>t</i> -C ⁴ H ⁹ MgCl	0,632	13°,5	99,7	19,6	19,7	20,0
»	0,592	13°	93,4	19,0	20,4	

que la condensation en carbone d'une cétone de la série grasse, n'a pas une influence favorable sur son énolisation par le réactif de Grignard.

REMARQUE

Une courte étude a montré que la température était pratiquement sans influence.

CHAPITRE VIII

ENOLISATION DE LA DIBENZYLÉTONE



Avec la dibenzylcétone, on aborde le groupe des cétones aromatiques. Elle servira, dans notre étude, de transition entre les cétones de la série grasse, et les cétones de la série aromatique ayant leur groupement directement soudé au noyau.

Le produit utilisé avait été purifié par cristallisation dans l'éther et présentait les caractéristiques suivantes :

F. : 34°; Eb : 328°₅ sous 750 mm.

Après avoir constaté que l'action du réactif de Grignard ne donnait pas lieu à la formation d'hydrocarbures éthyléniques, nous avons obtenu les chiffres suivants (tableau p. 34).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'énolisation de la dibenzylcétone ne présente aucune particularité remarquable. Dans son ensemble, elle ne se différencie pas de celles qui ont été observées précédemment, malgré la présence des deux noyaux benzéniques dans la molécule. Quand on passe des organo-magnésiens primaires aux secondaires et au tertiaire, l'énolisation croît régulièrement, mais faiblement. Son intensité est de l'ordre de celle de la butyrone.

Organo-Magnésien	Poids de Cétone	Température	Volume théorique à 0°-760 mm.	Volume trouvé à 0°-760 mm.	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
$\text{C}^1\text{H}^3\text{MgI}$	0,612	13°	65,2	8,0	12,2	12,3
»	0,681	12°,5	72,6	9,0	12,4	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	0,701	13°	74,7	9,9	13,2	13,3
»	0,666	13°,5	71,0	9,6	13,5	
$\text{C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,627	13°	66,8	9,1	13,6	13,5
»	0,712	13°,5	75,9	10,2	13,5	
$n\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,708	13°,5	75,5	10,0	13,2	13,2
»	0,624	14°,5	66,5	8,8	13,2	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0,672	13°,5	71,6	9,2	12,8	12,9
»	0,599	14°,0	63,8	8,4	13,1	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,641	13°,5	68,3	8,6	12,6	12,3
»	0,669	13°,5	71,3	8,6	12,1	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}^{\text{Br}}$	0,702	14°	74,8	13,9	18,6	18,4
»	0,741	14°	79,0	14,4	18,2	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,802	13°,5	85,5	13,9	16,3	16,4
»	0,682	14°	72,7	12,1	16,6	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}^{\text{Br}}$	0,540	13°	57,6	10,2	17,8	17,7
»	0,571	13°,5	60,9	18,8	17,7	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,612	13°	65,2	12,0	18,4	18,2
»	0,581	13°	61,9	11,2	18,1	
$t\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,502	13°	53,5	12,6	23,5	23,8
»	0,600	13°,5	64,0	15,4	24,1	

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Quelques expériences ont conduit aux pourcentages d'énolisation suivants :

Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ — à 15° : 13,5 ; à 25° : 15,5 ; à 35° : 17,2
 » $n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$ — à 13° : 12,2 ; à 20° : 14,3 ; à 40° : 16,1
 » $s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$ — à 15° : 18,5 ; à 22° : 21,1 ; à 35° : 23,6.

La température exerce donc une influence favorable très nette. C'est en définitive ce fait seul, qui distingue la dibenzyl-cétone des cétones de la série grasse étudiées précédemment.

CHAPITRE IX

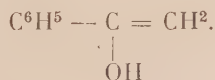
ENOLISATION DE L'ACÉTOPHÉNONE



L'acétophénone possède son groupement fonctionnel directement lié au carbone d'un noyau benzénique.

Elle était, à ce point de vue intéressante à étudier. Elle constitue en effet, en tant que position du carbonyle, un cas intermédiaire entre celui de la dibenzylcétone, et celui des cétones, du type de la pulégone, dont le carbonyle est intranucléaire.

D'autre part, la tautomérisation de l'acétophénone ne peut s'accomplir que par migration d'un atome d'hydrogène lié au carbone primaire de la chaîne latérale pour donner l'énol :



Il en résulte, comme pour l'oxyde de mésityle, la création d'un système de deux doubles liaisons conjuguées. Mais, dans ce cas, l'une est intranucléaire, l'autre dans la chaîne latérale.

Les résultats obtenus furent les suivants (tableau p. 36).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'énolisation est assez faible, sauf lorsqu'on utilise le chlorure de butyl tertiaire. Les organo-magnésiens primaires

Organo-Magnésien	Poids de cétone	Température	Volume théorique à 0°-760 mm.	Volume trouvé à 0°-760 mm.	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,712	13° 5	132,6	14,8	11,2	11,2
»	0,680	13° 5	126,9	14,2	11,2	
C ² H ⁵ MgBr	0,542	13° 5	101,1	14,7	14,5	14,7
»	0,607	14°	113,3	16,9	14,9	
C ² H ⁵ MgI	0,599	14°	111,8	14,6	13,1	13,2
»	0,612	13° 5	114,2	15,3	13,4	
n-C ³ H ⁷ MgBr	0,741	14°	138,3	20,9	15,1	15,1
»	0,808	14° 5	150,8	22,9	15,2	
n-C ³ H ⁷ MgI	0,641	14°	119,6	16,3	13,6	13,7
»	0,709	14°	132,3	18,4	13,9	
n-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,721	13° 5	134,5	11,3	8,4	8,5
»	0,749	13°	139,8	9,9	8,7	
n-C ⁴ H ⁹ MgI	0,801	13° 5	149,5	12,7	8,5	8,6
»	0,726	13° 5	135,5	11,8	8,7	
s-C ³ H ⁷ MgBr	0,592	13° 5	110,5	20,1	18,2	18,3
»	0,611	14°	114,0	21,0	18,5	
s-C ³ H ⁷ MgI	0,606	14°	113,1	19,4	17,2	17,0
»	0,690	13° 5	128,7	21,7	16,9	
s-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,703	13°	131,2	18,9	14,4	14,4
»	0,680	13°	126,9	18,3	14,4	
s-C ⁴ H ⁹ MgI	0,699	14°	130,4	17,1	13,1	13,2
»	0,611	14°	114,0	15,3	13,4	
t-C ⁴ H ⁹ MgCl	0,501	13°	93,5	29,3	31,3	30,9
»	0,493	13° 5	92,0	28,1	30,5	

se différencient peu des secondaires et l'on peut passer insensiblement d'une catégorie à l'autre. Cependant, il y a lieu de remarquer encore une fois le peu d'activité qu'ont les organo-magnésiens primaires renfermant le radical butyl.

Ainsi la possibilité pour une cétone de donner naissance à un émol, dont la molécule renferme un système de doubles liaisons conjuguées, est peut-être favorable à l'énolisation, mais elle ne suffit pas à provoquer un phénomène de première importance.

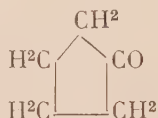
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Comme pour la dibenzylcétone, cette influence est notable, ainsi que l'indiquent les pourcentages d'énolisation suivants :

Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ — à 15° : 14,8 ; à 25° : 16,1 ; à 35° : 17,7
» $\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$ — à 13° : 8,5 ; à 25° : 9,1 ; à 35° : 10,2
» $s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$ — à 15° : 18,2 ; à 23° : 19,7 ; à 40° : 21,6.

CHAPITRE X

ENOLISATION DE LA CYCLOPENTANONE



La cyclopentanoné fait partie des cétones intranucléaires, dont nous avons ainsi abordé l'étude. Bien que son énolisation ne soit mentionnée dans aucun travail, elle donne avec le réactif de Grignard un dégagement d'hydrocarbures saturés, exempts d'hydrocarbures éthyléniques. Ne disposant que d'une faible quantité de produit, obligeamment fourni par M. Harris, nous n'avons pu effectuer que quelques mesures.

Organo-Magnésien	Poids de Cétone	Température	Volume théorique à 0-760 mm	Volume trouvé à 0-760 mm	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,383	13°	102,4	10,3	10,1	10,2
»	0,327	13°,5	87,2	9,1	10,4	
C ² H ⁵ MgBr	0,346	13°,5	92,2	11,2	12,2	12,4
»	0,401	14°	106,9	13,5	12,6	
n-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,366	14°	97,6	7,5	7,7	7,7
»	0,427	13°	113,8	8,8	7,7	
s-C ³ H ⁷ MgBr	0,310	13°,5	82,6	18,2	22,1	22,3
»	0,322	14°	88,5	20,0	22,6	
s-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,371	13°,5	98,9	20,1	20,3	20,2
»	0,326	14°	86,9	17,5	20,1	
t-C ⁴ H ⁹ MgCl	0,231	14°	61,6	19,9	32,3	32,5
»	0,262	14°	69,8	23,0	32,9	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La cyclopentanone est très nettement énoisée. Si l'on met à part le bromure de n-butyl-magnésium, nettement le moins actif, on peut ranger les organo-magnésiens avec les coefficients suivants

primaires 1
secondaires 2
tertiaire 3

C'est un cas remarquable de différenciation.

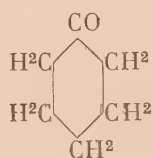
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'énoisation est faiblement influencée par la température. On trouve les pourcentages suivants :

Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ — A 12° : 12,5 ; à 20° : 12,9 ; à 40° : 13,4
» $s\cdot\text{C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$ — A 13° : 22,0 ; à 21° : 22,8 ; à 40° : 23,6.

CHAPITRE XI

ENOLISATION DE LA CYCLOHEXANONE



Depuis longtemps, il était connu que la cyclohexanone était susceptible de s'énoliser, et Mannich en 1908 (1), avait réussi à isoler l'éther acétique de son énol en la chauffant en autoclave à 240° pendant 50 heures avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Mais dans la littérature chimique, on trouve peu de travaux relatifs à l'action du réactif de Grignard sur cette cétone. Ce fait peut expliquer que la formation d'énolate magnésien qui en résulte n'ait pas été remarquée. Si on fait agir un organo-magnésien sur la cyclohexanone, il se dégage instantanément un hydrocarbure qui ne cède rien à l'eau de brome, indice d'une énolisation exempte de réduction.

La mesure de cet hydrocarbure a été faite pour chaque organo-magnésien sur une cyclohexanone, dont les constantes étaient :

$$\text{Eb} : 155^{\circ}; \quad D_4^{18} : 0,9462.$$

(1) BER, t. XLI, p. 564.

Les résultats sont résumés par le tableau :

Organo-Magnésien	Poids de Cétone	Température	Volume théorique à 0-760 mm.	Volume trouvé à 0-760 mm.	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,568	13°,5	129,8	17,1	13,2	13,1
»	0,581	13°,5	132,7	17,2	13,0	
C ² H ⁵ MgBr	0,610	14°	139,4	20,2	14,5	14,7
»	0,509	14°	116,3	17,3	14,9	
C ² H ⁵ MgI	0,708	13°,5	161,8	19,9	12,3	12,4
»	0,880	14°	201,0	25,3	12,6	
n-C ³ H ⁷ MgBr	0,714	14°	163,1	21,0	12,9	12,9
»	0,611	13°,5	139,6	18,1	13,0	
n-C ³ H ⁷ MgI	0,540	14°	123,4	14,9	12,1	12,2
»	0,442	13°,5	101,0	12,4	12,3	
n-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,614	14°	140,3	11,6	8,3	8,5
»	0,711	14°	162,5	14,1	8,7	
n-C ⁴ H ⁹ MgI	0,729	13°,5	166,6	13,5	8,1	8,1
»	0,643	13°,5	146,9	11,9	8,1	
s-C ³ H ⁷ MgBr	0,542	13°	123,8	47,8	38,6	38,8
»	0,580	13°,5	132,5	51,8	39,1	
s-C ³ H ⁷ MgI	0,664	14°	151,7	42,9	28,3	28,1
»	0,581	14°	132,7	37,0	27,9	
s-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,612	14°,5	139,8	24,7	17,7	17,9
»	0,639	14°	146,0	26,4	18,1	
s-C ⁴ H ⁹ MgI	0,741	14°	169,3	28,4	16,8	16,7
»	0,609	13°,5	139,1	23,2	16,7	
t-C ⁴ H ⁹ MgCl	0,514	13°,5	117,4	58,9	50,2	50,5
»	0,527	14°	120,4	61,3	50,9	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La comparaison entre ces résultats et ceux obtenus avec la cyclopentanone, montre que la cyclohexanone est nettement plus énolisable. Les organo-magnésiens primaires eux-mêmes ont un pouvoir énolisant assez important. Il faut excepter cependant, ici encore, ceux obtenus à partir des halogénures de butyle. Pour la première fois, on peut remarquer que cette activité déficitaire due au radical butyl

se retrouve chez les organo-magnésiens secondaires renfermant ce radical. Cependant, en général, les organo-magnésiens secondaires énolesent fortement la cyclohexanone, tandis que le chlorure de butyl-magnésium tertiaire possède un pouvoir énolesant déjà considérable.

On peut ainsi entrevoir l'influence favorable exercée par la présence d'un cycle en C⁶ dans la molécule d'une cétone intranucléaire, sur l'énolesation de celle-ci.

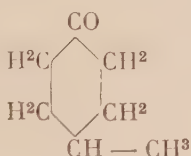
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Cette influence est assez faible. Les pourcentages d'énolesation varient comme suit :

Avec	C ² H ⁵ MgBr	— A	15° : 14,5 ; à 25° : 15,8 ; à 40° : 17,1
»	<i>n</i> .C ⁴ H ⁹ MgI	— A	14° : 8,1 ; à 25° : 9,1 ; à 35° : 10,1
»	<i>s</i> .C ³ H ⁷ MgBr	— A	14° : 39,0 ; à 25° : 40,5 ; à 35° : 42,2.

CHAPITRE XII

ENOLISATION DE LA P. MÉTHYLCYCLOHEXANONE



Comme dans le cas de la cyclohexanone, la possibilité d'énoliser la p. méthylcyclohexanone avait été mise en évidence. Mannich (1) avait pu, par la même méthode, préparer l'acétate de p. méthylcyclohexanone-énol. Mais, ici encore, l'énolisation par le réactif de Grignard n'avait jamais été notée.

Les organo-magnésiens réagissent cependant en donnant naissance à des hydrocarbures saturés exempts d'hydrocarbures éthyléniques. Nous les avons mesurés, espérant pouvoir juger de l'influence possible d'un groupement méthyl en chaîne latérale, dans la molécule d'une cétone cyclanique.

En partant d'un produit, dont les constantes étaient :

$$\text{Eb} : 165^{\circ}; \quad d_{4}^{15} : 0,922.$$

(1) *Loc. cit.*

les résultats furent les suivants :

Organo-Magnésien	Poids de cétone	Température	Volume théorique à 0-760 mm.	Volume trouvé à 0-760 mm.	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,714	13°,5	142,8	21,7	15,2	15,2
»	0,731	13°	146,2	22,2	15,2	
C ² H ⁶ MgBr	0,681	13°,5	136,2	22,2	16,3	16,5
»	0,572	14°	114,4	19,1	16,7	
C ² H ⁵ MgI	0,682	14°	136,4	20,9	15,3	15,2
»	0,714	13°,5	142,8	21,6	15,1	
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,812	14°	162,4	21,6	13,3	13,3
»	0,714	14°	142,8	19,0	13,3	
<i>n</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,680	13°,5	136,0	15,6	11,5	11,7
»	0,705	13°,5	141,0	16,8	11,9	
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,744	13°	148,8	15,3	10,3	10,4
»	0,641	13°	128,2	13,6	10,6	
<i>n</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,749	13°	149,8	14,7	9,8	9,7
»	0,630	13°	126,0	12,1	9,6	
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgBr	0,615	13°,5	123,0	41,3	33,6	33,3
»	0,629	13°,5	125,8	41,6	33,1	
<i>s</i> -C ³ H ⁷ MgI	0,599	14°	119,8	31,7	26,5	26,4
»	0,512	14°,5	102,4	26,9	26,3	
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgBr	0,607	14°,5	121,4	24,0	19,8	19,5
»	0,633	14°	126,6	24,3	19,2	
<i>s</i> -C ⁴ H ⁹ MgI	0,741	13°,5	136	27,9	18,8	18,9
»	0,680	13°,5	149,8	26,0	19,1	
<i>t</i> -C ⁴ H ⁹ MgCl	0,559	13°,5	111,8	51,6	46,2	45,8
»	0,498	13°,4	99,8	45,4	45,5	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans l'ensemble, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la cyclohexanone. On peut simplement noter une différenciation moins nette des organo-magnésiens entre eux. L'influence du groupement méthyl paraît négligeable.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

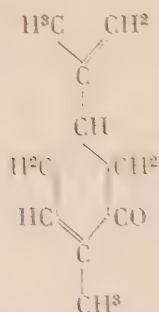
Cette influence est assez faible comme pour la cyclohexa-

none. L'expérience conduit aux pourcentages d'énolisation suivants :

Avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ — A 15° : 15,1 ; à 25° : 16,2 ; à 35° : 17,1
» $\text{C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$ — A 16° : 10,3 ; à 25° : 11,3 ; à 35° : 12,6
» $s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$ — A 15° : 33,5 ; à 25° : 35,1 ; à 35° : 37,2

CHAPITRE XIII

ENOLISATION DE LA CARVONE



Il était *a priori* d'un grand intérêt de mesurer l'intensité des phénomènes d'énolisation, dus à l'action des organo-magnésiens sur quelques cétones terpéniques. C'est en effet avec l'une d'elles, la pulégone, que MM. Grignard et Savard ont pu observer la manifestation la plus importante de ces phénomènes. Ils l'ont en effet totalement énisée. Il est probable que cette possibilité d'énoliser une cétone à 100 %, doit se retrouver dans d'autres cas. C'est cette idée qui nous a incité à étudier les cétones terpéniques, et en premier lieu la carvone. Celle-ci, comme la pulégone, est susceptible de donner par tautomérisation un système de doubles liaisons conjuguées.

La carvone utilisée était extraite de l'essence de carvi, et présentait les caractéristiques suivantes :

E_b : 117° sous 15 mm. ; d_4^{15} : 0,965

Son étude a conduit aux résultats suivants :

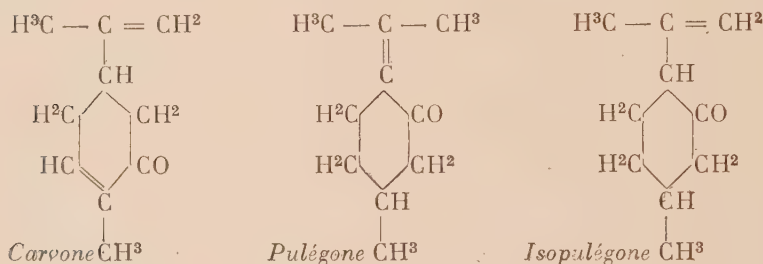
Organo-Magnésien	Poids de cétone	Température	Volume théorique à 0°-760 mm.	Volume trouvé à 0°-760 mm.	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
CH^3MgI	0,712	13°	106,3	8,0	7,5	7,6
»	0,688	13°,5	102,7	8,0	7,8	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$	0,818	13°,5	122,1	11,3	9,3	9,1
»	0,814	14°	121,5	10,8	8,9	
$\text{C}^2\text{H}^5\text{MgI}$	0,905	14°	135,1	11,9	8,8	8,6
»	0,647	14°,5	96,6	8,1	8,4	
$n\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$	0,763	14°,5	113,9	10,2	9,0	9,1
»	0,810	15°	120,9	11,2	9,3	
$n\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,841	15°	125,6	11,0	8,8	8,7
»	0,905	14°	135,1	11,6	8,6	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0,827	14°	123,5	12,5	10,1	10,1
»	0,714	14°	106,6	10,9	10,2	
$n\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,767	13°,5	114,5	11,2	9,8	9,8
»	0,680	13°,5	101,5	9,9	9,8	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgBr}$	0,707	13°	105,5	10,7	10,1	9,9
»	0,805	14°,5	120,2	11,8	9,8	
$s\text{-C}^3\text{H}^7\text{MgI}$	0,801	14°	119,6	11,3	8,9	8,9
»	0,710	14°,5	106,0	9,5	9,0	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgBr}$	0,729	14°,5	108,8	1,2	1,1	1,0
»	0,712	15°	106,3	1,0	0,9	
$s\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgI}$	0,804	14°	120,0	1,6	1,3	1,4
»	0,861	14°	128,5	1,9	1,5	
$t\text{-C}^4\text{H}^9\text{MgCl}$	0,901	13°,5	134,5	27,3	20,3	20,5
»	0,751	13°,5	112,1	23,4	20,8	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La carvone est la cétone la moins énolisée de toutes celles que nous avons examinées jusqu'ici. Il faut en déduire que toutes les spéculations que l'on peut faire sur l'influence de

la nature de la chaîne et de la position du groupement cétonique sur les phénomènes d'énolisation n'ont rien d'absolu. On est même dans la nécessité d'admettre qu'une cétone qui renferme dans sa molécule une double liaison se conjuguant avec celle que crée l'énolisation, n'est pas, *a priori*, privilégiée vis-à-vis de l'action énalisante du réactif de Grignard.

Toutefois, il est bon de remarquer que la pulégone et l'isopulégone, qui s'énolisent facilement ne sont pas absolument comparables à la carvone.



Si on considère en effet les positions relatives des groupements CO et des doubles liaisons dans chacune d'elles, il ressort que pour la pulégone et l'isopulégone, l'énolisation crée un système de deux doubles liaisons, dont l'une est dans le noyau, l'autre dans la chaîne en C³. Pour la carvone, ce système comprend deux doubles liaisons dans le noyau. Faut-il voir dans ce fait la cause essentielle des différences observées dans les réactions de ces trois cétones avec le réactif de Grignard ? C'est peu probable.

Malgré sa faible amplitude, l'énolisation de la carvone est intéressante en plusieurs points. Tous les organo-magnésiens l'énolisent à peu près également, sauf le chlorure de butyl-magnésium tertiaire, qui est plus actif. Le bromure d'isopropyl-magnésium lui-même, le plus énalisant des organo-magnésiens secondaires, l'énolise peu. C'est le seul cas que nous ayons rencontré.

On pourrait, il est vrai, supposer que le réactif de Grignard n'énolise pas la carvone, et que les chiffres trouvés corres.

pondent à une faible proportion d'énol préexistant dans le produit utilisé pour les dosages. Mais comme le bromure et l'iodure de *n*-butyl-magnésium ne donnent pas sensiblement de dégagements gazeux, quand on les fait agir sur la carvone, il faut en déduire l'absence d'énol dans celle-ci, ce qui met en valeur les autres résultats.

En résumé, il faut noter dans l'énolisation de la carvone deux anomalies remarquables :

1° Les organo-magnésiens primaires et secondaires sont également actifs ;

2° Le bromure et l'iodure de butyl-magnésium sont dépourvus de pouvoir énolisant.

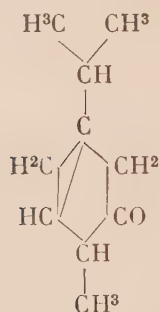
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Les résultats obtenus à la température ordinaire ne subissent que de légères modifications, quand la température s'élève, ainsi qu'en témoignent les pourcentages d'énolisation suivants.

Avec C^2H^5MgBr — A 13° : 9,0 — A 25° : 9,2 — A 40° : 9,8
 » $n.C^4H^9MgI$ — A 14° : 1,1 — A 24° : 1,4 — A 40° : 1,6
 » $t.C^4H^9MgCl$ — A 13° : 21,0 — A 25° : 21,6 — A 35° : 23,5.

CHAPITRE XIV

ENOLISATION DE LA THUYONE



La formule de la thuyone ne permet pas d'envisager, par le jeu des phénomènes d'énolisation la création dans la molécule d'un système de doubles liaisons conjuguées. Nous l'avons choisie parce que dans son cycle figure un pont intérieur. Celui-ci pouvait déterminer des faits nouveaux intéressants pour cette étude.

La thuyone utilisée était extraite de l'essence de sauge. Elle présentait les caractéristiques suivantes :

E_b : 84° sous 12 mm. ; d_4^{15} : 0,9051.

Son énolisation par le réactif de Guignard se résume ainsi :

Organo-Magnésien	Poids de Céto	Température	Volume théorique à 0°-760 mm	Volume trouvé à 0°-760 mm	Pourcentage d'énolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,672	13°	99,0	9,6	9,7	9,8
»	0,707	13° 5	104,1	10,3	9,9	
C ² H ⁵ MgBr	0,644	13° 5	90,0	10,1	11,2	11,1
»	0,709	13°	104,4	11,5	11,0	
C ² H ⁵ MgI	0,801	13° 5	118,0	12,5	10,6	10,6
»	0,688	13° 5	101,3	11,0	10,7	
n-C ³ H ⁷ MgBr	0,729	14°	107,4	12,0	11,2	11,2
»	0,761	14° 5	112,1	12,5	11,2	
n-C ³ H ⁷ MgI	0,812	14°	119,6	13,0	10,9	10,8
»	0,691	14° 5	101,8	11,0	10,8	
n-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,741	15°	109,1	4,1	3,8	3,9
»	0,761	15°	112,1	4,6	4,1	
n-C ⁴ H ⁹ MgI	0,742	14° 5	109,3	3,8	3,5	3,5
»	0,759	15°	111,8	3,9	3,5	
s-C ³ H ⁷ MgBr	0,801	14°	118,0	34,4	29,2	28,9
»	0,641	14°	94,4	27,1	28,7	
s-C ³ H ⁷ MgI	0,707	13° 5	104,1	17,9	17,2	17,4
»	0,723	13° 5	106,5	18,7	17,6	
s-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,717	13° 5	105,6	15,0	14,2	14,3
»	0,666	14°	98,1	14,1	14,4	
s-C ⁴ H ⁹ MgI	0,681	14°	100,3	13,3	13,3	13,2
»	0,701	14° 5	103,2	13,5	13,1	
t-C ⁴ H ⁹ MgCl	0,580	14°	85,4	35,2	41,2	41,0
»	0,388	13° 5	57,1	23,3	40,8	
»	0,502	13° 5	73,9	30,2	40,9	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La présence du pont dans la molécule de la thuyone n'a pas de conséquences particulièrement heureuses, sur l'énolisation. Comme pour la carvone, les organo-magnésiens primaires renfermant le radical butyl sont peu énolisants ; mais les secondaires renfermant le même radical reprennent en partie leur privilège. Il faut remarquer la nette différence entre les pouvoirs énolisants du bromure d'isopropyl-magnésium et de l'iodure correspondant. Par les expériences

antérieures, il était possible d'estimer que les bromo-organo-magnésiens étaient un peu plus actifs que leurs analogues iodés ; mais il ne nous avait pas encore été donné d'observer un tel écart entre eux.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

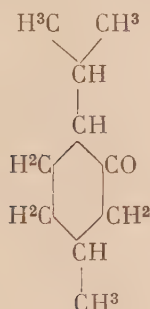
La température à laquelle on fait réagir le réactif de Grignard sur la thuyone exerce une influence extrêmement nette sur l'intensité de l'énolisation. Voici quelques pourcentages significatifs :

Avec C^2H^5MgBr — A 14° : 11,1 — A 25° : 14,1 — A 35° : 17,8
 » $n.C^3H^7MgI$ — A 13° : 10,8 — A 25° : 12,2 — A 35° : 15,2
 » $s.C^3H^7MgBr$ — A 14° : 29,5 — A 25° : 35,1 — A 35° : 42,3
 » $t.C^4H^9MgCl$ — A 14° : 41,0 — A 25° : 49,7 — A 35° : 59,6.

Le rôle de la température est donc prépondérant. Sur ce point, la thuyone est comparable à la pulégone, et se différencie au contraire de la carvone. La supériorité de la thuyone sur la carvone en tant qu'aptitude à l'énolisation croît avec la température, et vers 35° , elle est très marquée. Ce fait montre encore qu'une cétone possédant une double liaison en position β par rapport à son CO, n'est pas nécessairement favorisée. Si elle l'est, c'est accidentellement. D'autres facteurs entrent en jeu dans chaque cas considéré, et à ceux-ci peut être imputée une partie des anomalies que l'on observe. Rien actuellement ne semble pouvoir permettre, par simple examen de la structure moléculaire, de juger *a priori* des aptitudes à l'énolisation d'une cétone.

CHAPITRE XV

ENOLISATION DE LA MENTHONE



L'énolisation de la menthone avait déjà été étudiée quand nous avons commencé ce travail. Mañnich et Hancu (1) avaient réussi depuis longtemps à préparer l'éther benzoïque du menthone-énol, quand MM. Grignard et Savard (2) passèrent rapidement en revue les phénomènes d'énolisation produits par quelques organo-magnésiens, à la température de 45°.

Nous avons simplement complété leurs expériences, en chiffrant le pouvoir énolisant du réactif de Grignard à la température ordinaire.

(1) BER, 1908, t. XLI, p. 564.

(2) *Loc. cit.*

La menthone employée possédait les constantes suivantes :

$$E_b : 205^{\circ} ; \quad d_4^{15} : 0,8975.$$

Elle nous a conduit aux résultats suivants :

Organo-Magnésien	Poids de Cétone	Température	Volume théorique à 0°-760 mm.	Volume trouvé à 0°-760 mm.	Pourcentage d'Enolisation	Moyenne
CH ³ MgI	0,610	14°	88,7	19,7	22,2	22,4
»	0,652	14°	94,8	21,5	22,7	
C ² H ⁵ MgBr	0,697	13° 5	101,3	32,6	32,2	32,2
»	0,582	14°	84,6	27,3	32,3	
C ² H ⁵ MgI	0,707	13° 5	102,8	21,8	21,2	21,5
»	0,605	14°	88,0	19,3	21,9	
n-C ³ H ⁷ MgBr	0,572	14° 5	83,2	28,4	34,2	34,3
»	0,562	14° 5	81,7	28,2	34,5	
n-C ³ H ⁷ MgI	0,805	15°	117,0	36,5	31,2	31,3
»	0,702	15°	102,0	32,0	31,4	
n-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,712	15°	103,5	36,5	35,3	35,4
»	0,647	14° 5	94,1	33,5	35,6	
n-C ⁴ H ⁹ MgI	0,666	14°	96,8	29,6	30,6	30,8
»	0,633	14°	92,0	28,6	31,1	
s-C ³ H ⁷ MgBr	0,711	14°	103,4	42,6	41,2	41,3
»	0,644	14° 5	93,6	38,8	41,5	
s-C ³ H ⁷ MgI	0,639	14°	92,9	32,1	34,6	34,6
»	0,619	13° 5	90,0	31,2	34,7	
s-C ⁴ H ⁹ MgBr	0,588	14°	85,5	25,9	30,3	30,4
»	0,567	14° 5	82,4	25,1	30,5	
s-C ⁴ H ⁹ MgI	0,614	14° 5	89,3	26,9	30,1	30,1
»	0,708	14°	102,9	31,1	30,2	
t-C ⁴ H ⁹ MgCl	0,582	13° 5	84,6	43,3	51,2	51,1
»	0,545	13° 5	79,2	40,4	51,0	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La menthone est la plus énolisée de toutes les cétones cycliques étudiées jusqu'ici. Les organo-magnésiens primaires provoquent une énolisation importante, du même ordre que celle due aux secondaires. Les organo-magnésiens bromés

sont plus actifs que leurs correspondants iodés ; le fait est particulièrement net.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

En comparant quelques-uns de nos résultats avec ceux de M. Savard obtenus à 45° :

Avec	C^2H^5MgBr	— A 13°,5 : 32,2 %	— A 45° : 45 %
»	C^2H^5MgI	— A 13°,5 : 21,5 %	— A 45° : 28 %
»	$n \cdot C^2H^7MgBr$	— A 14°,5 : 34,3 %	— A 45° : 47 %
»	$n \cdot C^4H^9MgBr$	— A 15° : 35,4 %	— A 45° : 63 %
»	$s \cdot C^4H^9MgBr$	— A 13°,6 : 30,4 %	— A 45° : 45 %.

On constate que la température est un facteur très important dans l'énolisation de la menthone, qu'elle favorise. La grandeur de cette influence varie suivant les organo-magnésiens, et elle atteint son maximum pour le bromure de *n*. butyl-magnésium.

CONCLUSION GÉNÉRALE

SUR LES PHÉNOMÈNES D'ENOLISATION

1° L'énolisation des cétones par le réactif de Grignard est un fait absolument général.

2° Chaque organo-magnésien exerce une action énéolissante, qui lui est propre.

3° Les organo-magnésiens bromés et leurs correspondants iodés sont à peu près également actifs, les premiers montrant cependant une légère supériorité.

4° Les organo-magnésiens primaires se distinguent peu entre eux, exception faite pour ceux renfermant le radical butyl, qui sont, parfois très nettement, les moins actifs.

5° Les organo-magnésiens secondaires sont, en général, beaucoup plus actifs que les primaires, et parmi eux se

détachent particulièrement ceux préparés à partir d'halogénures d'isopropyle.

6° Le chlorure de butyl-magnésium tertiaire est, de beaucoup le plus éno lisant de tous les organo-magnésiens, et cela dans tous les cas. Cette constance est remarquable, si l'on considère que les organo-magnésiens secondaires bien que presque toujours supérieurs aux primaires, peuvent exceptionnellement se montrer inférieurs à quelques-uns d'entre eux.

7° Les cétones de la série grasse sont faiblement éno lisées.

8° Les cétones aromatiques paraissent plus aptes à l'éno lisation et il semble que ce soit dans la série terpénique que doivent être recherchées les manifestations les plus marquant es de ce phénomène.

9° Il ne paraît pas possible de prévoir les aptitudes à l'éno lisation d'une cétone, par simple examen de sa formule. La possibilité de créer par la tautomérisation un système de doubles liaisons conjuguées dans la molécule peut être favorable. Mais cette influence n'est pas générale ; et il en est de même pour celle que paraît exercer la ramification de la chaîne.

10° En général, la température influe favorablement sur l'intensité de l'éno lisation, mais de façon souvent restreinte, sauf dans le cas des cétones terpéniques.

CHAPITRE XVII

L'ÉQUILIBRE CÉTO-ENOLIQUE ET LE MÉCANISME DE L'ENOLISATION

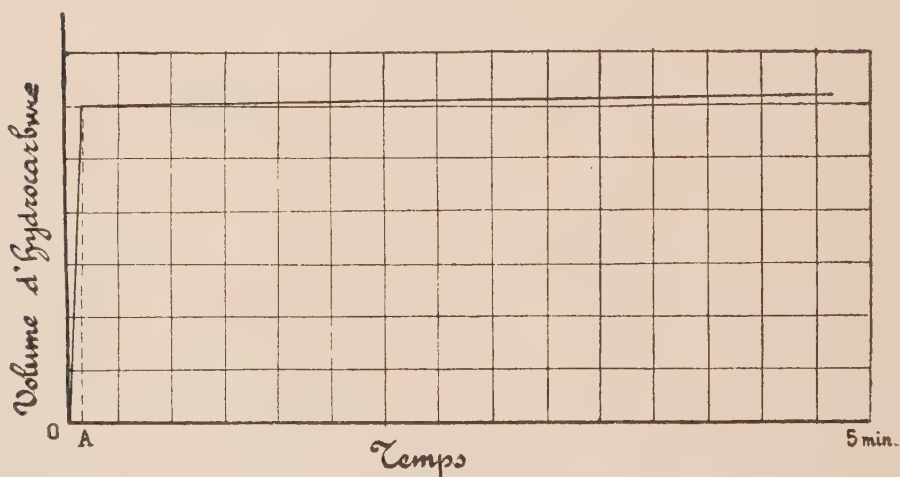
I. — RECHERCHE ET DOSAGE DE LA FORME ÉNOLIQUE PRÉEXISTANT DANS UNE CÉTONE.

Les cétones dont nous avons mesuré l'énolisation étaient susceptibles de renfermer initialement une proportion plus ou moins grande d'énol. En d'autres termes, elles pouvaient constituer un mélange céto-énolique en équilibre à la température ordinaire. Nos résultats correspondraient alors, non seulement à l'énol engendré par le réactif de Grignard, mais encore à l'énol préexistant. Pour faire la part exacte des organo-magnésiens, il devenait indispensable de rechercher et de doser, dans les cétones étudiées, la forme tautomère au moyen d'un réactif dépourvu d'action énalisante. Plusieurs méthodes pouvaient être mises à contribution. L'une d'elles est basée simplement sur le titrage de l'oxhydryle par une liqueur alcaline. Mais cette méthode ne peut être appliquée qu'à des énols de structure complexe, doués d'une stabilité que l'on rencontre rarement.

Une 2^e méthode s'appuie sur le fait que les énols, grâce aux propriétés acides de l'oxhydryle, peuvent donner quantitativement des sels d'ammonium, qui sont insolubles. On peut lui faire la même critique qu'à la première. Il est rare,

en effet, qu'un émol ait un caractère acide suffisamment prononcé, et une stabilité suffisante pour autoriser l'emploi d'une telle méthode.

Une méthode souvent employée consiste à tenter la fixation du brome sur la double liaison émolique. Mais elle n'offre pas toutes les garanties de précision désirables. Le brome ne se fixe généralement que sur une fraction de la forme émolique, l'autre reprenant la forme cétonique sous l'action tautomérisante de l'halogène.



OB = Volume d'hydrocarbure correspondant à l'émol préexistant dans la cétone.

Nous avons préféré utiliser la technique étudiée par MM. A. Job et Reich (1), qui permet la recherche de faibles quantités d'émol et leur dosage exact. Son principe est le suivant : les organo-zinciques ne réagissant pas sur les cétones, si, à un mélange céto-émolique on ajoute une solution d'organo-zincique, on observe un dégagement spontané

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. XXXIV, p. 1414.

d'hydrocarbure saturé, correspondant à l'oxhydride énolique seulement. Puis, si on laisse les réactifs en contact, l'équilibre du mélange se déplace, et le dégagement gazeux se poursuit lentement. Cette deuxième phase traduit une tautomérisation progressive de la forme cétonique.

En expérimentant cette méthode, on constate que le dégagement gazeux se poursuit pendant de nombreuses heures.

Après stabilisation, le volume d'hydrocarbure recueilli correspond à une tautomérisation de 70 % environ. La forme cétonique n'est donc pas intégralement transformée. Peut-être parvient-on à un nouvel équilibre, qui n'évolue plus.

L'allure du phénomène est représentée par la courbe ci-dessus :

Dans tous les cas, il est très facile de faire la lecture du volume gazeux, avant que la tautomérisation soit commencée d'une manière appréciable. Le volume que nous avons mesuré fut toujours celui correspondant à la portion OB de la courbe. L'appareil utilisé fut celui qui a été décrit pour l'emploi des organo-magnésiens.

Avec le zinc-méthyle, nous avons trouvé les résultats suivants :

Cétone	Pourcentage en forme énolique	Cétone	Pourcentage en forme énolique
Acétone	0	Cyclopentanone	0
Butyrone	0	Cyclohexanone	8,2
Oxyde de Mésityle...	6,3	P. Méthylcyclohexan.	6,3
Dibutylcétone	0	Carvone	0
Dobenzylcétone	0	Thuyone.....	0
Acétophénone	0	Menthone.....	0

CONCLUSION

Les cétones ne contiennent pas, en général de forme énolique libre, et lorsqu'elles en contiennent, c'est en très petite

quantité. C'est donc bien au réactif de Grignard lui-même qu'il faut attribuer les phénomènes d'énolisation mesurés précédemment. Quant aux organo-zinciques qu'on pouvait penser utiliser à la préparation des énols, ils perdent de leur intérêt en raison du nombre restreint de cas auxquels s'appliquerait une méthode basée sur leur emploi.

II. — POUVOIR ÉNOLISANT DES ORGANO-MAGNÉSIENS.

De prime abord, on pourrait être tenté d'énoncer que le pouvoir énolisant d'un organo-magnésien pour une cétone peut être représenté par la différence entre les pourcentages de forme énolique trouvés par dosages au moyen de cet organo-magnésien et d'un organo-zincique. Il n'en est rien. En effet, si sur de la cyclohexanone fraîchement distillée renfermant 8,3 % d'énol, on fait agir le bromure d'éthylmagnésium, nous avons vu qu'on recueille un volume d'hydrocarbure correspondant à la production de 14,7 % d'énol. Or, si on opère de même avec un mélange céto-énolique récemment préparé, à 60 % d'énol, le volume gazeux correspond à 60 % d'énol seulement. L'action de l'organo-magnésien est donc limitée. Cette constatation peut être faite avec d'autres cétones et d'autres organo-magnésiens. La grandeur de l'énolisation produite par le réactif de Grignard ne varie donc pas avec la proportion de forme énolique initiale. La mesure des phénomènes d'énolisation donne pour chaque cétone et chaque organo-magnésien des nombres, qui ne dépendent pas du point de départ. L'action du réactif de Grignard se réduirait donc à la production d'un état d'équilibre influencé seulement par la nature de la cétone et de l'organo-magnésien, et éventuellement par la température.

III. — MÉCANISME DES PHÉNOMÈNES D'ÉNOLISATION

Il faut se demander maintenant quel est le processus de

formation de l'énolate magnésien. Deux hypothèses se présentent à l'esprit :

1° Il existe dans les cétones une petite quantité d'énol. Celui-ci, détruit par l'addition du réactif de Grignard, est capable de se reproduire au dépens de la forme cétonique, avant que celle-ci ne soit entièrement protégée par transformation en alcoolate.

Cette hypothèse ne paraît applicable qu'à un petit nombre de cas, puisque les organo-ziniques permettent d'affirmer que dans la plupart des cétones, il ne préexiste pas de forme énolique. Dans les cas où l'on a affaire à un mélange céto-énolique, de sérieux arguments peuvent lui être opposés. En effet, une énolisation importante supposerait que les vitesses de réaction des organo-magnésiens sont beaucoup plus grandes sur un aldéhyde que sur un carbonyle, et que la vitesse de transformation d'une cétone en énol est elle-même beaucoup plus grande que la vitesse d'addition du magnésien au carbonyle cétonique. Or, rien ne justifie cette supposition. Nous avons vu notamment que l'équilibre céto-énolique déplacé par l'addition d'un organo-zinique, se rétablissait que lentement après disparition de l'énol, alors qu'un organo-magnésien transforme pratiquement d'une façon instantanée, la forme cétonique en alcoolate. Enfin cette hypothèse est impuissante à expliquer l'importance du rôle que peut jouer la température, de même que les différences de pouvoirs énolisant, souvent assez considérables, qui existent entre les divers organo-magnésiens.

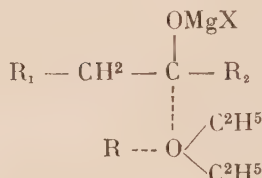
2° Le dégagement gazeux observé au cours de l'énolisation a 3 origines :

a) L'énol préexistant dans la cétone ;

b) L'énol formé d'après l'hypothèse précédente. Les deux origines n'étant évidemment qu'accidentelles ;

c) La décomposition partielle du complexe magnésien engendré par le réactif de Grignard au dépens de la forme cétonique. Si l'on se reporte, en effet, à la manière sur les complexes oxonium éthero-magnésiens présentée par

M. Grignard (1), on peut supposer qu'un complexe de la forme :

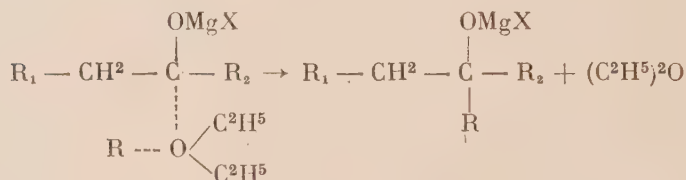


normalement formé à partir de la cétone



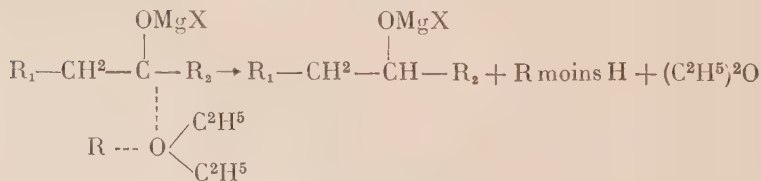
et du magnésien $\text{R} - \text{MgX}$, est susceptible de se dédoubler, comme les hydrates d'ammonium quaternaires, de trois manières différentes :

1^o Les deux radicaux se détachent de l'oxygène et se soudent entre eux



C'est le cas le plus courant qui conduit à l'alcool tertiaire.

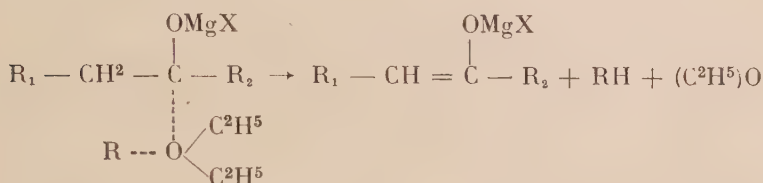
2^e Les deux radicaux, après s'être détachés de l'oxygène restent séparés. Pour qu'ils deviennent stables, il faut que l'un cède un atome d'hydrogène à l'autre. Si l'hydrogène est cédé par le radical R, il se dégage un hydrocarbure éthylénique, et l'on obtient finalement l'alcool secondaire :



par simple réduction de la cétone $\text{R}_1 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}_2$.

(1) *Bull. soc. chim.*, 1926. Conférence.

3° Les deux radicaux détachés de l'oxygène restent séparés et leur stabilité est assurée grâce à la cession d'un atome d'hydrogène par la chaîne cétonique. Il se dégage alors un hydrocarbure saturé :



et c'est l'énol qui prend naissance en fin de réaction.

Cette façon de voir s'accorde bien avec les résultats que nous avons obtenus. Elle explique notamment l'action privilégiée de certains organo-magnésiens, comme le bromure d'isopropyl-magnésium et le chlorure de butyl-magnésium tertiaire. Les complexes oxoniums auxquels ils donnent naissance peuvent en effet être particulièrement instables. De même s'explique l'influence de la température qui ne peut que favoriser la décomposition, et les cas, où l'énolisation devient considérable, peuvent facilement se concevoir.

On a vu que Stas, dans son étude des phénomènes de réduction qui prennent naissance au cours des réactions des organo-magnésiens sur la butyrone, avait classé ceux-ci, d'après leur pouvoir réducteur, dans l'ordre croissant :

halogénures : d'éthyl-magnésium ; propyl-magnésium, isopropyl-magnésium

ce dernier nettement détaché des autres. Or, ce classement est précisément celui que l'on trouve pour la même cétone avec les phénomènes d'énolisation. Ce parallélisme, auquel on devait s'attendre en admettant la théorie de M. Grignard, constitue un sérieux argument en faveur de celle-ci.

De plus, Meerwein, après avoir appliqué la théorie de l'affinité variable de Claus, à la décomposition pinacolique, classa les radicaux, d'après leur capacité affinitaire dans l'ordre :

méthyl - Ethyl - n. Propyl - n. Butyl ; puis :

Isobutyl - Isopropyl - Butyl tertiaire.

Les radicaux isopropyl et butyl-tertiaire ne possèdent donc qu'une capacité affinitaire très restreinte, et sont, par suite, capables de se détacher facilement de la chaîne hydrocarbonée à laquelle ils sont liés. Si l'on établit une comparaison avec la décomposition des complexes oxoniums, on en déduit que les radicaux isopropyl et butyl-tertiaire doivent exercer une influence prépondérante dans les phénomènes d'énolisation. C'est bien ce que nous avons observé. La similitude des conclusions auxquelles on est amené par deux voies différentes accroît singulièrement la probabilité de l'hypothèse en discussion. D'ailleurs, si des doutes peuvent subsister sur son exactitude, cette théorie de l'énolisation conserve un mérite appréciable : elle est simple et permet d'expliquer aisément les faits expérimentaux.

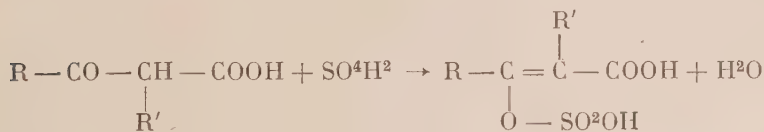
DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES ÉNOLS. LEURS PROPRIÉTÉS

CHAPITRE PREMIER

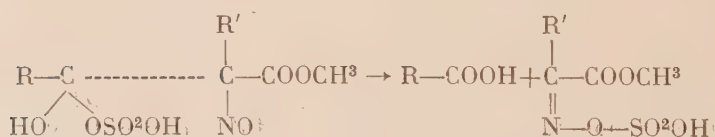
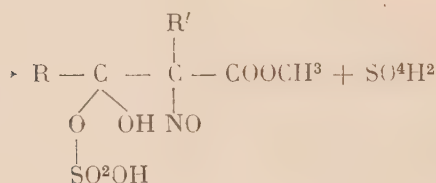
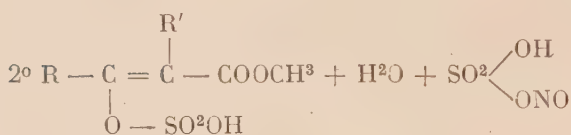
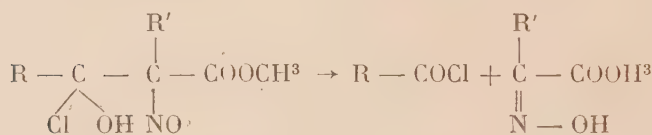
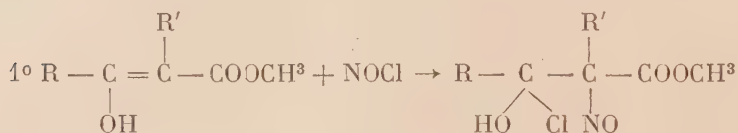
PRÉPARATION DES ÉNOLS AU MOYEN DES ORGANO-MAGNÉSIENS

De nombreuses combinaisons des énols ont été isolées jusqu'à nos jours. C'est ainsi que MM. Bouveault et Locquin (1) démontrèrent que les éthers ou les acides β -cétoniques α monosubstitués se dissolvent dans l'acide sulfurique, en donnant l'éther sulfurique acide de l'énol isomère :



(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXI, p. 1.061.

et que, sous cette forme, ils réagissent sur le chlorure de nitrosyle ou les cristaux des chambres de plomb.



Semmler (1) put transformer le citronellal en acétate d'énol par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

En 1908, Mannich (2) obtint les acétates des énoles de la cyclohexanone, de la cyclopentanone, de la subérone, et des trois méthyl-cyclohexanones, en les chauffant en autoclave à 240° pendant 50 heures, en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Forster (3) isola l'éther benzoïque

(1) BER, t. XLII, p. 2.016 (1909).

(2) *Loc. cit.*

(3) *Journ. Chem. Soc.*, 1901, t. LXXIX, p. 987 ; *Journ. Chem. Soc.* 1902, t. LXXXI, p. 265.

de l'énol du camphre benzoylé. Mannich et Hancu (1), préparèrent l'éther acétique du butyrone-énol.

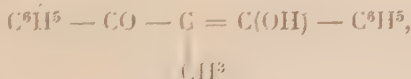
Enfin, Arbusow (2) obtint l'éther formique du pulégone-énol, en soumettant la pulégone à l'action de l'acide formique, en présence de traces d'acide sulfurique.

Mais jamais les énols n'avaient pu être libérés de ces combinaisons variées. La cause résidait dans l'action tautomérisante exercée par les agents de saponification. Invariablement, la forme cétonique était régénérée.

Aussi, les énols préparés au cours de ces dernières années, le furent par l'emploi de méthodes particulières, et, souvent aussi, accidentellement.

En 1920, Meyer et Schoeller (3), par distillation de l'éther acétylacétique sous 2 millimètres de pression, isolèrent un mélange céto-énolique à 98 % d'énol. Par la même technique, ils séparèrent, à l'état d'énol, quelques gouttes de l'éther méthylrique de l'acide benzoylacétique.

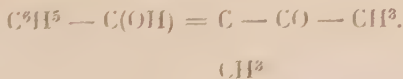
En 1922, Dieckmann (4) préparait les énols du méthyl-dibenzoylméthane :



de l'éther éthylique de l'acide α - γ -diphénylacétylacétique :



et de la méthylbenzoylacétone :



Auparavant, Paal et Sterne (5) avaient admis que les

(1) BER, t. XLII, p. 1.054 (1909) ; BER, t. XLIII, p. 1.193 (1910).

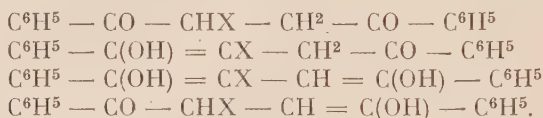
(2) Journ. Soc. ph. ch. russe 1908, t. XL, p. 646 (D'après Z. B.).

(3) BER, t. LIII, p. 1410. Z. B. 1920, 3. 665 ; BER, t. LIV, p. 579. Z. B. 1921, 2. 698.

(4) BER, t. LV, p. 2.470.

(5) BER, t. XXIX, p. 2092. ; Z. B. 1896. 2-872 ; BER, t. XXXII, p. 539. Z. B. 1899, 1-839.

α et β halogène-diphénacyles, préparés à partir de l' ω -halogène-acétophénone, étaient obtenus simultanément sous leur forme énolique et sous leur forme cétonique. Ils leur avaient attribué les formules :



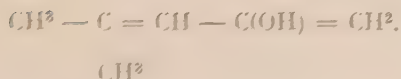
Mais, dans tous les cas, l'identité des énols ne fut pas toujours rigoureusement établie, et chacun d'eux nécessitait une méthode nouvelle pour sa préparation.

C'est alors que MM. Grignard et Savard, au cours de leurs travaux sur la pulégone, remarquèrent que celle-ci était très fortement énolisée par les organo-magnésiens. Désireux d'approfondir le phénomène, ils transformèrent l'énolate magnésien formé au moyen de chlorures ou d'anhydrides d'acides, en éthers-sels. Ils trouvèrent alors que, sous l'action de l'eau, ces éthers-sels s'hydrolysaient en libérant l'énol, sous un état stable, grâce à l'absence d'agents fortement tautomérisants. C'est ainsi qu'ils parvinrent à isoler le pulégone-énol pur.

C'est cette méthode que nous avons voulu généraliser. Dans ce but, nous l'avons appliquée à la préparation d'énols inconnus jusqu'ici. De plus, son emploi nous a permis d'accéder facilement à l'énol de l'éther acétylacétique, déjà connu, mais dont les mauvais rendements de préparation rendaient difficile l'obtention de quantités importantes.

CHAPITRE II

ÉNOL DE L'OXYDE DE MÉSITYLE



Comme agent énoisant, il était tout indiqué d'avoir recours au bromure d'isopropyl-magnésium. Son pouvoir énoisant sur l'oxyde de mésityle n'est en effet dépassé que par celui du chlorure de butyl-magnésium tertiaire. Mais, son obtention étant beaucoup plus aisée que celle de ce dernier, il devait lui être préféré.

L'oxyde de mésityle mis en œuvre était recueilli à la distillation entre 129° et 132°. Sa densité était de 0,8614 à 15°.

OPÉRATION

On ajoute, peu à peu, une molécule d'oxyde de mésityle, dissous dans son volume d'éther ordinaire, à la quantité théorique de bromure d'isopropyl-magnésium préparé d'après la méthode usuelle. Au cours de cette addition, on laisse monter la température jusqu'à 40° pour assurer une énoisation maxima. Cette addition terminée, on chauffe encore 1/2 heure environ, puis on laisse revenir le mélange à la température ordinaire. L'énolate et l'alcoolate magnésiens

obtenus sont alors transformés en acétates par le chlorure d'acétyle. Ce traitement doit être effectué avec précaution.

La réaction qui en résulte est en effet extrêmement vive ; et si l'alcoolate est assez stable, l'énolate risque d'être en grande partie détruit, si l'opération est trop rapidement conduite.

Avant de commencer l'addition du chlorure d'acétyle, il importe d'assurer un bon refroidissement de la solution magnésienne (-5° est une température maxima). On peut alors ajouter très lentement, surtout au début une solution de la quantité théorique de chlorure d'acétyle dans 5 volumes d'éther.

Si l'opération a été mal conduite, on obtient finalement un mélange résineux, duquel on ne peut rien tirer. Dans le cas contraire, le produit de réaction se présente sous la forme d'une masse jaunâtre, que l'on coule dans un excès d'eau glacée, additionnée de bicarbonate de sodium. Celui-ci est destiné à neutraliser l'acide acétique formé par l'hydrolyse de l'acétate d'énol. Le mélange se sépare en deux couches. La couche supérieure est décantée, et la solution aqueuse restante est extraite à l'éther. La solution éthérée totale est chauffée au bain-marie, afin d'éliminer l'éther. Dans le ballon de distillation, il reste une huile brune ; environ 80 grammes pour 100 grammes d'oxyde de mésityle. La rectification de cette huile permet de séparer trois fractions.

Examen de la 1^{re} fraction : Enol de l'oxyde de mésityle. — Cette fraction, dont le poids est de 21 grammes ne peut être saponifiée ; elle ne renferme donc pas d'acétate d'énol. Soumise à un dosage d'oxhydrole au moyen de l'iodure de butyl-magnésium, dont le pouvoir énalisant sur l'oxyde de mésityle est faible, elle donne un dégagement gazeux, dont le volume correspond à une teneur de 70 % en forme hydroxylée, en supposant dans les calculs que l'on ait affaire à l'énol de l'oxyde de mésityle. Les constantes du produit :

E_b : 134° ; d_4^{15} : 0,8510 ; n_D^{15} : 1,45001

R_m : 30,8 — R_m calculé pour le mélange céto-énolique : 30,18

confirment cette supposition. L'exaltation de la réfraction moléculaire apparaît normale ; elle provient de la présence dans la molécule de deux doubles liaisons conjuguées.

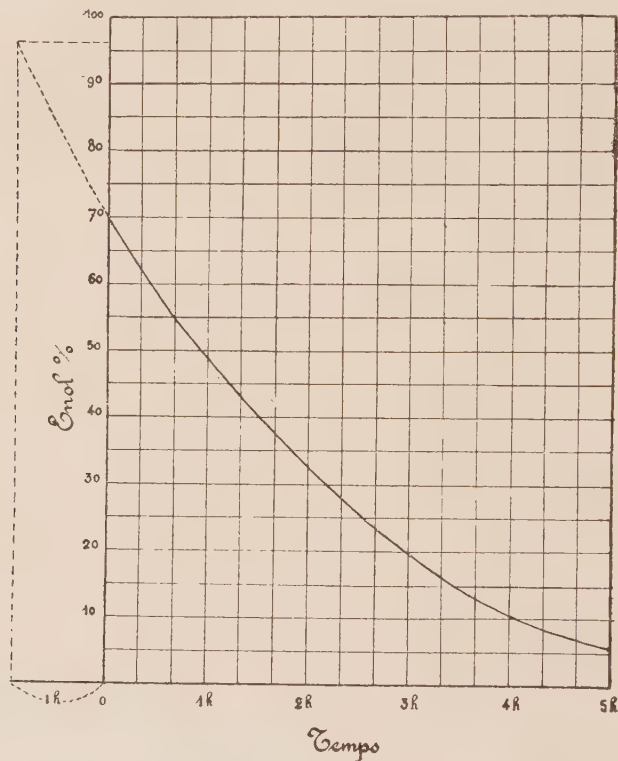
Le pourcentage déficitaire en forme hydroxylée indique que l'énol est souillé par une quantité assez importante de forme cétonique. Malgré toutes les précautions qui peuvent être prises au cours des manipulations, il ne paraît pas possible d'isoler l'énol à l'état pur. Faut-il en déduire que la méthode de préparation est défectueuse ? Il semble que non. Si l'on examine le mélange à 70 % d'énol, on voit, par des dosages d'hydroxyles faits à intervalles réguliers qu'il est très instable.

Temps	Pourcentage en Enol	Temps	Pourcentage en Enol
0 h. (1)	70	3 h.	20,1
$\frac{1}{2}$ h.	58,8	3 h. $\frac{1}{2}$	14,2
1 h.	50,1	4 h.	10,5
1 h. $\frac{1}{2}$	41,9	4 h. $\frac{1}{2}$	8,3
2 h.	33,6	5 h.	6,4
2 h. $\frac{1}{2}$	26,5		

Sa tautomérisation lente vers la fin est très rapide au début. Ces chiffres permettent d'établir une courbe des pourcentages d'énol en fonction du temps, qui est très régulière et qui conduit à une conclusion intéressante. En effet, au moment où l'on peut effectuer le 1^{er} dosage d'oxhydryle, c'est-à-dire au temps 0, l'énol existe depuis une heure à peu près. Ceci est, en effet, la durée pratiquement minima, qui peut séparer l'hydrolyse du complexe magnésien et le 1^{er} dosage. Or, il est logique de supposer que pendant cette période, l'énol a évolué comme il l'a fait à partir du point O. En prolongeant la courbe d'évolution, on en conclut que lorsqu'il a été

(1) Le temps 0 représente le moment où le 1^{er} dosage d'oxhydryle a été effectué.

libéré de son acétate, l'énol titrait environ 97 %. Il était donc très sensiblement pur ; peut-être même l'était-il parfaitement. Cette hypothèse est naturelle, si l'on tient compte des



Courbe montrant l'évolution de l'énol avec le temps.

erreurs d'expérience, et aussi de ce fait que l'évolution n'a pu qu'être favorisée par le chauffage lors de la distillation.

Des essais de stabilisation par l'anhydride phtalique et l'acide oxalique n'ont pas permis d'observer un résultat sensible.

PROPRIÉTÉS DE L'ÉNOL

Si on traite le mélange céto-énolique fraîchement préparé par les agents alcalins : soude, carbonate de sodium par exemple, la destruction de la forme énolique est immédiate. Le bicarbonate de sodium n'agit qu'à la longue. Si on agite un peu d'énol avec une solution de bicarbonate, l'énol séparé ne se différencie pas du produit initial par sa teneur en oxhydryle. Le gaz carbonique a une action cétonisante marquée. Si on fait barboter ce gaz dans l'énol, on ne trouve plus au bout d'une demi-heure que 50 % environ de forme hydroxylée. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ont une action instantanée. Même s'ils sont neutralisés après quelques secondes d'action et s'ils ne sont utilisés qu'à l'état de traces, ils provoquent une tautomérisation totale.

Le brôme est aussi un tautomérisant énergétique. Une méthode de dosage des énols basée sur la fixation de cet halogène sur la double liaison énolique a été expérimentée par différents auteurs ; elle a conduit à des résultats très variables. Dans le cas de l'énol de l'oxyde de mésityle, l'expérience montre qu'elle ne peut s'appliquer. En effet, le mélange céto-énolique, fraîchement préparé, et titrant 80 %, évolue sous l'influence d'une trace de brôme de la façon suivante :

Durée d'action	Température	Teneur en énol après traitement
0 min.		70 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
1 »	— 5°	52,3 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
5 »	— 5°	41,2 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
5 »	0°	38,4 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
5 »	15°	28,1 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
5 »	25°	21,2 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
10 »	15°	10,9 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$
15 »	15°	6,4 $\frac{\text{o}}{\text{o}}$

L'énol a complètement disparu en 15 minutes à la température ordinaire. Les 6,4 % indiqués par le dosage corres-

pondent, en effet, à l'énolisation déterminée par l'iodure de butyl-magnésium utilisé. A 5°, température préconisée pour le dosage par fixation de brome, l'énol s'est affaibli de 20 % en une minute. Les résultats qui pourraient être obtenus par cette méthode seraient donc erronés.

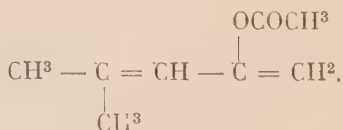
De même, le dosage par l'ammoniaque, basé sur les propriétés acides des oxhydrides énoliques ne peut être utilisé. Par addition de cet alcali à l'énol de l'oxyde de mésityle, il ne se forme pas de précipité d'énolate ; on constate simplement le retour à la forme cétonique.

CONCLUSION

L'énol de l'oxyde de mésityle est très sensible à l'action des agents chimiques que l'on rencontre couramment au cours des manipulations. De lui-même, d'ailleurs, il se tautomérise rapidement. Aussi, s'il paraît aisé de l'obtenir exempt de forme cétonique, par la voie que nous avons suivie, il semble que sa conservation, et la démonstration chimique de sa pureté, constituent un problème difficilement soluble. Il est possible cependant que, l'élimination de toute trace d'impureté et de toute influence cétonisante assureraient à l'énol une certaine longévité. Dans ce cas, son isolement exigerait des précautions extrêmement sévères, que nous n'avons pu réaliser.

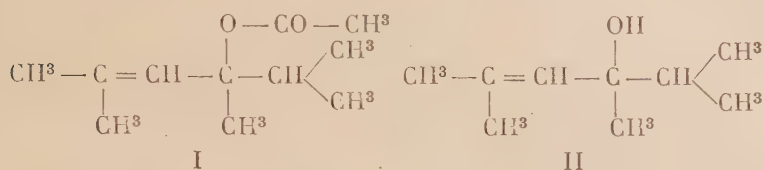
Examen de la 2^e fraction. — Eb : 140°.

Des dosages d'oxhydride indiquent une faible quantité d'énol. L'indice de saponification, en milligrammes de potasse est de 328, alors que celui de l'acétate d'énol est théoriquement de 400. Cette fraction est donc constituée surtout par de l'acétate d'énol non hydrolysé, au moment du traitement par l'eau du complexe magnésien.



Examen de la 3^e fraction. — Eb : 172°.

Cette fraction, dont le poids est de 31 grammes est constituée par l'acétate de l'alcool tertiaire, produit normal de la réaction du bromure d'isopropyl magnésium sur l'oxyde de mésityle :



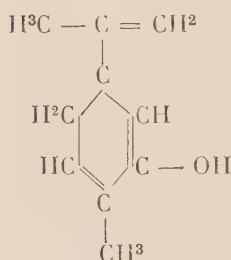
En effet, son indice de saponification, en milligrammes de potasse, est de 295 au lieu de 304 calculé pour (I), et elle ne renferme pas d'oxhydyle. La saponification permet d'isoler un liquide visqueux, bouillant à 163°, en se décomposant en partie. Celui-ci présente tous les caractères d'un alcool tertiaire. Des dosages d'oxhydyle donnent les résultats suivants :

Poids de substance	Volume d'hydrocarbure recueilli à 0°-760 mm.	Volume d'hydrocarbure théorique correspondant à II
0 g. 300	46 cc. 6	47 cc. 3
0 g. 332	51 cc. 4	52 cc. 3

qui indiquent qu'il y a identité entre l'alcool isolé et l'alcool (II) ou triméthyl 2-3-5 hexène : 4 ol-3.

CHAPITRE III

ÉNOL DE LA CARVONE



La préparation du carvone-énol présentait un grand intérêt. Sa constitution est, en effet, en tous points comparables à celle du pulégone-énol. L'on était en droit d'espérer que, comme ce dernier, il serait d'une stabilité suffisante, pour permettre une étude approfondie.

Pour sa préparation, la méthode utilisée pour l'énol de l'oxyde de mésityle donne de bons résultats. Il est toutefois plus simple de remplacer le bromure d'isopropyl-magnésium par le bromure d'éthyl-magnésium, qui possède, dans ce cas, le même pouvoir énalisant.

Nous avons employé une carvone, extraite de l'essence de carvi, et qui présentait les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb} : 222^{\circ}; \quad d_4^{15} : 0,965; \quad n_D^{15} : 1,503.$$

L'acétate d'énol obtenu est complètement hydrolysé par

l'eau. Par rectification dans le vide de l'huile jaune qui reste, finalement, après élimination de l'éther, 2 fractions seulement peuvent être séparées ;

Examen de la 1^{re} fraction. —

Eb : 114° — 115° sous 12 mm.

d_4^{15} : 0,957 ; n_D^{15} : 1,5151 ; Rm : 47,2 (calculé par le carvone-énol : 46,3).

Son poids est de 15 grammes pour 200 grammes de carvone mise en œuvre. Ses constantes et sa richesse en oxhydryle indiquent qu'elle est constituée par le carvone-énol. On remarque que son point d'ébullition est un peu supérieur à celui de la carvone, et que la réfraction moléculaire présente une exaltation. Ces deux faits sont normaux. Le remplacement d'un groupement cétonique par un oxhydryle élève régulièrement le point d'ébullition ; quant à l'exaltation de la réfraction moléculaire, on sait qu'elle est produite généralement par un système de doubles liaisons conjuguées.

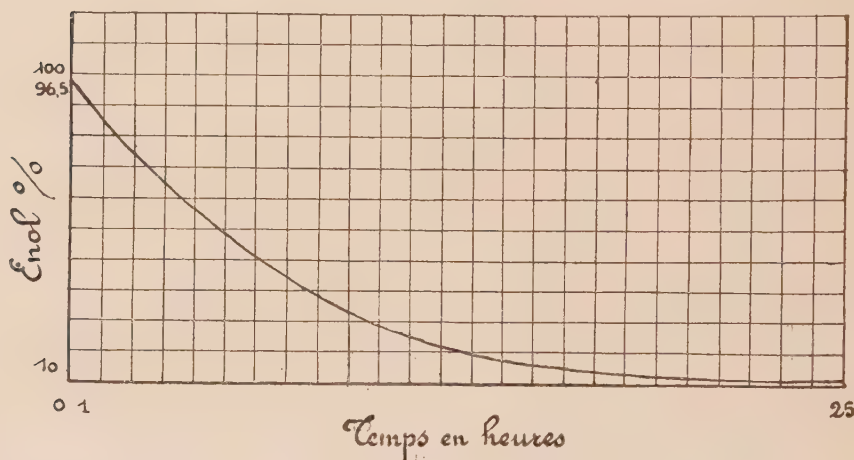
Cet émol a été soumis rapidement à des dosages d'oxhydryle, au moyen de bromure de butyl-magnésium secondaire qui n'est pas émolisant. Ces dosages indiquent, en moyenne, une teneur de 96,5 % en forme émolique. Si on tient compte de l'erreur qui peut être commise dans ces déterminations, on peut affirmer que l'émol obtenu est très sensiblement pur.

Malheureusement sa stabilité, bien que supérieure à celle de l'émol de l'oxyde de mésityle, demeure très limitée. Il évolue rapidement d'abord, assez lentement ensuite vers la forme cétonique à laquelle il revient intégralement. Cette évolution peut être aisément suivie par des dosages d'oxhydryle, et surtout par l'examen périodique de l'indice de réfraction.

Temps	Enol trouvé avec $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	n_D^{15}	Temps	Enol trouvé avec $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	n_D^{15}
0 h.	96,5 %	1,51510	10 h.	22,2 %	1,5072
1 h.	82,3 %	1,51392	20 h.	5,1 %	1,50408
2 h.	72,1 %	1,51231	25 h.	1,5 %	1,5033
4 h.	55,3 %	1,51011			

Au bout de 25 heures, la forme cétonique subsiste seule; et l'on dispose de 1 heure environ pour étudier les propriétés du carvone-énol. Passé ce délai, le mélange céto-énolique est déjà riche en forme cétonique.

Si on représente graphiquement la tautomérisation en fonction du temps, on obtient une courbe régulière.



PROPRIÉTÉS DU CARVONE-ÉNOL

Les alcalis et les acides minéraux ont un pouvoir tautomérisant très élevé. L'action d'une trace de l'un d'eux fait immédiatement tomber l'indice de réfraction, pris à 15°, de 1.51510 à 1.50350, et détruit par conséquent la totalité de la forme énolique.

Le bicarbonate de soude est beaucoup moins actif. L'énol, après être demeuré 1 heure à son contact, est encore à 70 %.

Le brôme est un accélérateur énergique, surtout à chaud. Son action se résume ainsi :

Temps	Température	Teneur de l'Enol après action du Br	Temps	Température	Teneur de l'Enol après action du Br
1 min.	— 5°	87,6 %	30 min.	15°	39,6 %
5 min.	— 5°	82,8 %	45 min.	15°	18,4 %
1 min.	15°	77,2 %	1 h.	15°	2,1 %
15 min.	15°	62,4 %	15 min.	40°	1,8 %

Le carvone-énol est complètement tautomérisé en 1 heure à la température ordinaire et en 15 minutes à 40°. Sa résistance, au brôme, bien qu'elle soit faible, est donc nettement supérieure à celle de l'énol de l'oxyde de mésityle. Elle est notablement accrue à basse température ; mais la perte en forme énolique est toujours sensible. Cependant, la méthode de dosage des énols expérimentée par K. H. Meyer et P. Kappelmeier peut être appliquée si l'on ne désire qu'un résultat approché. En traitant le carvone-énol par un léger excès de solution alcoolique de brôme, de concentration connue, et titrage en retour par l'hyposulfite en présence d'iodure de potassium, nous avons pu obtenir des chiffres approchés à 10 % environ, à condition toutefois d'opérer au dessous de 0°.

Le carvone-énol est sensible à l'action de la lumière. Exposé au soleil, il reprend la forme cétonique en 18 heures.

L'addition d'un peu de forme cétonique accélère la tautomérisation, qui est totale au bout de 20 heures, à l'obscurité.

L'anhydride phtalique, parfois recommandé comme stabilisant des énols, exerce une influence retardatrice très faible. En présence de 1 % d'anhydride phtalique, l'évolution est encore rapide.

Temps	Teneur en énol	Temps	Teneur en énol
0	97,5 %	15 h.	14,8 %
1 h.	86,8 %	20 h.	9,2 %
5 h.	56,2 %	25 h.	6,6 %
10 h.	33,1 %	30 h.	4,1 %

La forme énolique gagne cependant quelques heures d'existence; et sa décomposition est ralentie, surtout vers la fin.

L'addition d'ammoniaque à l'énol le détruit presque instantanément et l'on n'observe pas de précipitation d'énolate.

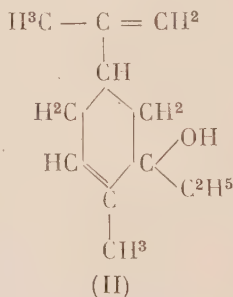
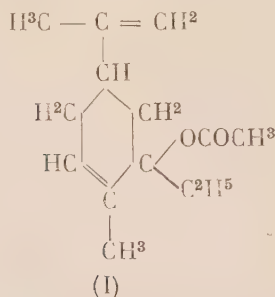
CONCLUSION

Le carvone-énol peut être assez aisément obtenu à l'état pur; mais sa tautomérisation est rapide. L'étude des propriétés d'un mélange céto-énolique riche en énol est seule accessible.

Examen de la 2^e fraction. Ethyl-carvéol.

Eb : 142° sous 12 mm.

Son poids est de 120 grammes pour 200 grammes de carvone initiale. Il était logique de supposer qu'elle était constituée par l'éther acétique (I), encore inconnu.



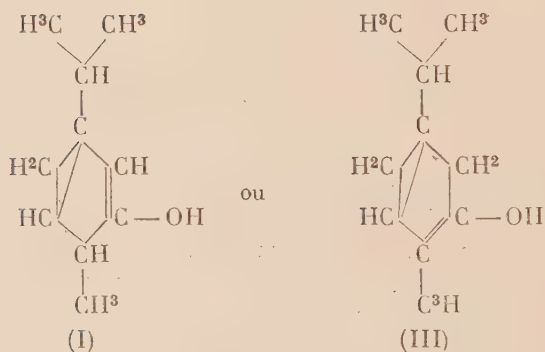
Cette hypothèse a été vérifiée en prenant l'indice de saponification. Celui est, calculé en milligrammes de potasse, de 246 au lieu de 252, calculé pour (I). La saponification permet d'isoler un produit huileux, jaune, et d'assez forte viscosité, bouillant à 135° sous 12 millimètres. Celui-ci présente les propriétés d'un alcool tertiaire, qui aurait la formule (II), et serait l'éthyl-carvéol. En effet, en le traitant par le bro-

mure de butyl-magnésium, on observe les dégagements d'hydrocarbure suivants :

Poids de substance	Volume d'hydrocarbure trouvé à 0°-760 mm.	Volume d'hydrocarbure correspondant à (II) à 0°-760 mm.
0 g. 365	43 cc. 8	45 cc. 4
0 g. 342	42 cc. 1	42 cc. 5
0 g. 292	34 cc. 9	36 cc. 3

CHAPITRE IV

ENOL DE LA THUYONE



La place de la double liaison émolique dans la molécule du thuyone-énol n'est pas certaine. Les formules (I) et (II) sont possibles, quoique la première soit plus vraisemblable.

La thuyone destinée à la préparation de l'énol était extraite de l'essence de sauge qui contient, en plus, des hydrocarbures terpéniques et du bornéol. Les hydrocarbures peuvent être assez facilement éliminés par la rectification dans le vide. Quant au bornéol, il est séparé après des cristallisations répétées, en soumettant la thuyone à un froid intense pendant quelques heures. Le produit finalement obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

E_b : 83°-85°, sous 12 mm ; d_4^{15} : 0,905 ; n_D^{15} : 1,4471

Il a été énoisé par le bromure d'isopropyl-magnésium. La transformation de l'énolate en acétate d'énol par le chlorure d'acétyle se fait aisément, la réaction étant relativement douce. A partir de 100 grammes de thuyone on obtient, après hydrolyse du complexe magnésien, environ 80 grammes d'une huile rougeâtre. Celle-ci, par rectification dans le vide, fournit 2 fractions.

Examen de la 1^{re} fraction. Thuyone-Enol.

Poids : 15 gr. ; Eb : 84°-86°, sous 12 mm.

d_4^{15} : 0,9010 ; n_D^{15} : 1,45401

Rm trouve : 45,3 (Rm calculé pour l'énol : 44,9).

Les constantes de cette fraction indiquent déjà qu'elle est constituée par le thuyone-énol ou par un produit de tautomérisation. Pour en juger nous avons procédé le plus rapidement possible à des dosages d'oxhydyle par l'iodure de butyl-magnésium, pratiquement dépourvu de pouvoir énoisant. Les résultats ont indiqué, en moyenne, une teneur de 89,5 % en forme hydroxylée.

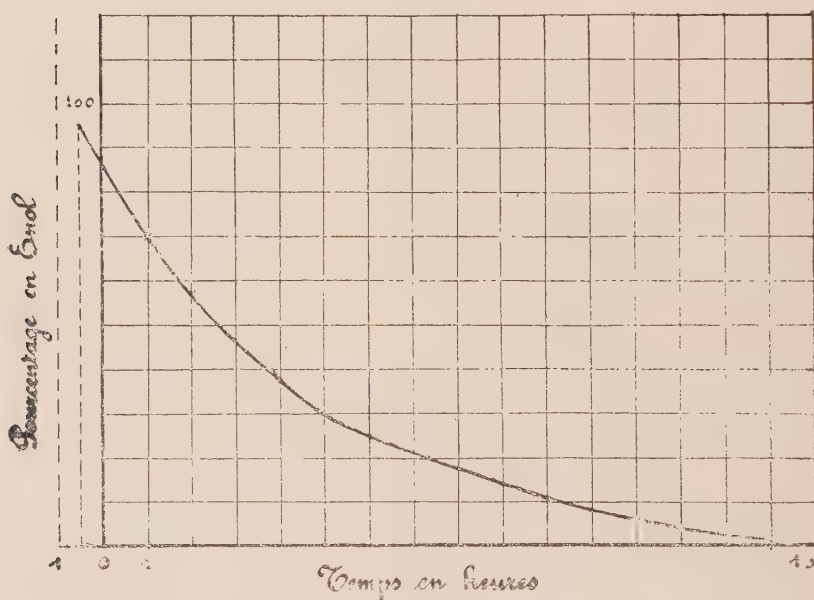
On remarque encore dans ce cas une légère exaltation de la réfraction moléculaire.

PROPRIÉTÉS DU THUYONE ÉNOL

Le thuyone-énol se tautomérise rapidement avec le temps, comme le montrent les chiffres suivants :

Temps	Titre de l'énol	n_D^{14}	Temps	Titre de l'énol	n_D^{15}
0	89,5 %	1,45401	5 h.	31,6 %	1,45029
1 h.	69,9 %	1,45261	10 h.	10,2 %	1,44798
2 h.	54,3 %	1,45138	15 h.	4,1 %	1,44731

Cette tautomérisation est d'ailleurs probablement accélérée par la présence de la forme cétonique dans l'énol examiné. Pour juger de sa stabilité exacte, il faudrait disposer d'un produit pur. Ce produit pur nous a été inaccessible, quoique la courbe de tautomérisation indique que, au moment où l'énol a été libéré de son acétate, c'est-à-dire une demi-heure environ avant le premier dosage, sa pureté était très grande.



L'emploi de l'acide oxalique et de l'anhydride phtalique, au cours de la rectification, ne permettent pas d'obtenir un produit sensiblement meilleur. La faible influence de ces deux agents stabilisateurs est mise en évidence par l'étude de leur action sur le mélange énoïque à 89,5 %. En présence d'anhydride phtalique qui se montre le plus actif, l'évolution est peu modifiée.

Temps	Titre de l'énol	n_D^{15}	Temps	Titre de l'énol	n_D^{15}
0	89,5 %	1,45401	10 h.	17,2 %	1,44903
1 h.	73,1 %	1,45287	15 h.	10,4 %	1,44801
2 h.	60,2 %	1,45179	20 h.	4,4 %	1,44731

L'existence de l'énol est prolongée de 5 heures environ.

Le thuyone-énol est sans résistance envers les agents minéraux, acides ou alcalins. Le bicarbonate de soude lui-même le tautomérise complètement en 2 heures. Ce fait explique, en partie, l'impossibilité dans laquelle on se trouve, de préparer un énol pur. Le bicarbonate employé au moment de l'hydrolyse du complexe magnésien, pour neutraliser l'acide acétique libéré, détruit certainement un peu d'énol.

Le brôme est aussi un accélérateur très énergique. Même à basse température, une trace de brôme ramène l'indice de réfraction, puis à 15°, à 1,4506 environ, au bout d'un temps trop court, pour que la méthode de dosage par cet halogène, puisse être appliquée au thuyone-énol.

Sous l'action de la lumière vive, la forme cétonique subsiste seule après 10 heures.

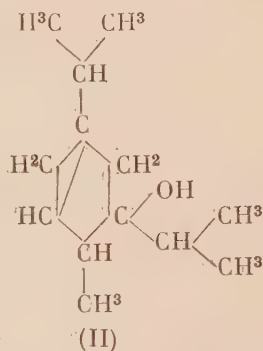
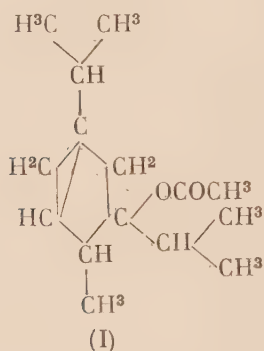
L'ammoniaque possède un pouvoir accélérateur très élevé, comparable à celui de la soude ou de l'acide sulfurique. Il n'y a pas formation d'énolate par addition de cet alcali à un mélange céto-énolique.

Examen de la 2^e fraction. Isopropyl-Thuyol.

Poids : 50 gr. ; Eb : 124°, sous 12 mm.

Cette fraction se présente sous l'aspect d'un produit sensiblement incolore, et d'odeur pénétrante. Elle peut être facilement saponifiée par la potasse alcoolique. Son indice de saponification est, en milligrammes de potasse, de 231. Celui de l'éther acétique (I), résultant de l'action du chlorure d'acétyle sur le produit normal de la réaction du bromure d'isopropyl-magnésium sur la thuyone, est de 235. Il semble

donc qu'on puisse conclure à l'identité des deux corps. L'examen du produit de saponification justifie cette conclusion. Celui-ci d'odeur forte, bout à 118°, sous 12 millimètres. Il présente les caractères d'un alcool tertiaire, qui aurait la formule (II).

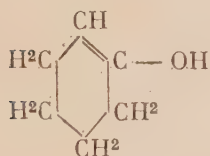


En effet, soumis à l'action du bromure d'éthyl-magnésium il fournit un dégagement d'éthane, sensiblement théorique, comme l'indiquent les dosages suivants :

Poids de substance	Volume d'hydrocarbure trouvé à 0°-760 mm.	Volume d'hydrocarbure calculé à 0°-760 mm.
0 g. 255	29 cc. 1	28 cc. 8
0 g. 312	35 cc. 6	34 cc. 9
0 g. 301	34 cc. 4	34 cc. 1

CHAPITRE V

CYCLOHEXANONE — ÉNOL



On a vu précédemment que l'acétate du cyclohexanone-énol avait été préparé pour la première fois par Mannich et Hancu (1). La saponification de cet acétate, conduite d'après les méthodes ordinaires, c'est-à-dire avec l'intervention des agents minéraux, ne pouvait conduire qu'à la forme cétonique. Pour préparer l'énol, le problème résidait donc uniquement dans cette saponification délicate. Nous sommes arrivés à le résoudre en traitant l'éther acétique de Mannich et Hancu par une solution étendue d'acide oxalique. Cette méthode nous a été inspirée par le travail de MM. Grignard et Mingasson (2) qui ont obtenu le cyclohexanone-énol comme première phase de l'hydrogénation catalytique du phénol, sous pression réduite, et l'ont isolé en hydrolysant son éther acétique par ébullition avec une solution d'acide oxalique. Cet acide avait d'ailleurs été choisi sur les indications de Rumeau (3) qui avait montré qu'il était un stabilisateur de la forme énolique.

(1) *Loc. cit.*

(2) *C. R.* 1927, t. 185, p. 1552.

(3) *Bull.* 1914, t. 35, p. 782.

Pour préparer cet éther, nous n'avons pas utilisé la méthode préconisée par les deux auteurs, méthode longue et pénible. Il était en effet préférable de mettre à contribution les organo-magnésiens, qui permettent d'arriver au but d'une façon élégante et rapide.

Nous sommes partis de 100 grammes de cyclohexanone pure, et de bromure d'isopropyl-magnésium en quantité théorique. L'action du chlorure d'acétyle sur le mélange d'alcoolate et d'énolate fourni par la réaction magnésienne, est facile à modérer par refroidissement. L'on obtient ainsi une masse assez fluide, verdâtre, qui est hydrolysée. Après extraction à l'éther, et distillation au bain-marie, il reste une huile brune. Cette huile soumise au fractionnement dans le vide peut être séparée en 3 fractions.

Examen de la 1^{re} fraction.

Poids : 5 gr ; Eb : 60-62° sous 12 mm.

Le point d'ébullition très voisin de celui de la cyclohexanone montre que l'on est en présence de cette cétone ou de son énol. Un dosage d'oxhydride indique 30 % de forme hydroxylée. Il est donc probable qu'au moment de l'hydrolyse du complexe magnésien, une petite partie de l'acétate de cyclohexanone-énol a été saponifiée. L'énol ainsi engendré a été partiellement transformé en forme cétonique au cours des manipulations. C'est ce produit de tautomérisation que l'on isole comme tête de distillation.

Examen de la 2^e fraction. Acétate de Cyclohexanone-Enol. —
Le poids de cette fraction est de 25 grammes.

Eb : 75° sous 12 mm.

Le point d'ébullition concorde avec celui qu'ont donné Mannich et Hancu pour l'acétate de cyclohexanone-énol. Il en est de même pour l'indice de réfraction qui est à 12° de 1,4867. D'autre part, l'indice de saponification est, en milligrammes de potasse, de 395 au lieu de 397 comme l'indique la théorie.

Saponification de l'acétate de cyclohexanone-énol. — Plusieurs méthodes ont été essayées. Un essai effectué avec l'eau bouillante n'a pas donné de résultat, quelle que soit la durée du traitement. Un deuxième essai avec de l'eau alcalinisée par du carbonate de sodium, nous a permis de réussir assez facilement. Mais le produit sde saponification rapidement isolé par décantation, lavé et séché ne renfermait, d'après un dosage d'oxydryle immédiat, que 18 % environ de forme énolique. La faiblesse de ce résultat provient évidemment de l'influence tautomérisante du carbonate de sodium. Si l'on remplace celui-ci par du bicarbonate, la saponification s'effectue encore, mais elle est lente. Il faut plusieurs heures pour assurer la transformation en énol de la totalité du produit mis en œuvre. On obtient finalement un mélange céto-énolique à 30 % environ d'énol. Comme nous le verrons, le bicarbonate de sodium n'accélère pas beaucoup la tautomérisation du cyclohexanone-énol, mais la durée de la saponification explique l'insuffisance de la méthode.

C'est l'acide oxalique qui permet d'arriver au meilleur résultat. L'éther acétique est maintenu en suspension dans un grand excès d'eau, au moyen d'une vive agitation. On porte à l'ébullition, puis on ajoute un peu d'une solution concentrée d'acide oxalique, de façon à obtenir une solution à 1 % environ de cet acide. L'hydrolyse peut être suivie par examen de l'indice de saponification. Quand elle paraît être totale, on extrait à l'éther. Par élimination de celui-ci au bain-marie, il reste un liquide incolore, qui est rectifié. On obtient finalement un produit plus fluide que l'éther-acétique initial et d'odeur moins fruitée. Des dosages d'oxydryle indiquent une teneur de 43 % en forme énolique. Ce résultat, encore bien médiocre, peut s'expliquer par l'action tautomérisante de l'acide acétique produit par l'hydrolyse. Cette action peut s'exercer, d'abord au cours même de l'hydrolyse, et ensuite et surtout, au cours de la rectification. Pour éviter cette dernière influence de l'acide acétique, nous avons exactement neutralisé celui-ci par du bicarbonate de sodium avant de rectifier. Nous avons pu ainsi isoler un énol à 70 %. Son indice de réfraction à 12° était de 1,4601, alors

que celui de la cyclohexanone primitive était de 1,45427, et celui de l'éther acétique de 1,4867.

Il ne contient d'ailleurs pas d'acétate d'énol. En effet, si on le laisse revenir à la forme cétonique, ce qui demande 10 heures environ, on trouve pour le produit de tautomérisation un indice de réfraction à 12° égal à 1,45541, c'est-à-dire sensiblement identique à celui de la cyclohexanone.

Une autre technique permet encore d'arriver à un énol assez pur. Elle consiste, après l'hydrolyse, à séparer l'énol par simple décantation. Celui-ci est ensuite traité par du bicarbonate de sodium, pour enlever toute trace d'acide, puis séché. L'influence néfaste de l'acide acétique est ainsi évitée, comme dans l'opération précédente. De plus, on supprime la distillation et les manipulations sont écourtées. L'énol obtenu a une teneur de 70 % à 75 %.

Si on essaie de soustraire plus complètement le cyclohexanone-énol à l'action de l'acide acétique, en le séparant avant la fin de l'hydrolyse, le résultat n'est pas meilleur. La rectification de l'énol en présence de son acétate favorise la tautomérisation et complique la méthode.

En résumé, la saponification de l'éther acétique du cyclohexanone-énol est assez aisée en présence d'acide oxalique. Mais son instabilité et la présence inévitable d'agents tautomérisants au cours des manipulations, semblent interdire l'obtention d'un produit pur.

PROPRIÉTÉS DU CYCLOHEXANONE-ÉNOL

Le mélange céto-énolique à 70 % se cétonise rapidement. Dix heures environ suffisent pour la transformation. La quinone, l'anhydride phtalique sont impuissants à enrayer le phénomène. L'acide oxalique, sans être un retardateur énergique, favorise cependant nettement la conservation de l'énol, qui subsiste 15 heures. C'est probablement ce fait qui a permis l'obtention d'un mélange assez riche en énol.

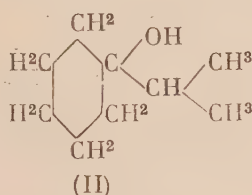
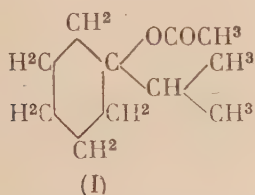
Le cyclohexanone-énol est très sensible à tous les agents minéraux acides ou alcalins, ainsi qu'au brome. Pour le déceler et le doser, peu de réactions chimiques peuvent être

mises à contribution. Dans ce but, seuls l'indice de réfraction et la teneur en oxhydryle peuvent conduire à des observations assez précises.

Examen de la 3^e fraction. Isopropyl-Cyclohexanol.

Poids : 60 gr.; Eb : 132° sous 12 mm.

Cette fraction est constituée par une huile jaunâtre, à odeur particulière et forte. Son indice de saponification est de 297. en milligrammes de potasse, et correspond à celui de l'acétate d'isopropyl-cyclohexanol (I), qui est théoriquement de 304.



La saponification fournit un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune, et bouillant à 125° sous 12 millimètres. Ce produit possède la fonction alcool tertiaire. C'est évidemment l'isopropyl-cyclohexanol, normalement produit par la réaction magnésienne. En effet, des dosages d'oxhydryle ont donné les résultats suivants :

Poids d'alcool	Volume d'hydrocarbure trouvé à 60-760 mm.	Volume d'hydrocarbure théorique à 0°760 mm.
0 g. 251	39 cc. 1	39 cc. 5
0. g 278	43 cc. 2	43 cc. 8
0 g. 211	32 cc. 6	33 cc. 2

CHAPITRE VI

ÉNOL DE L'ETHER ACÉTYLACÉTIQUE



L'énol de l'éther acétylacétique fut isolé pour la première fois par K. H. Meyer et V. Schoeller (1). Ces auteurs soumettaient l'éther acétylacétique à une série de distillations aseptiques dans le vide. Les têtes de distillation s'enrichissaient peu à peu en forme énoïque. Au bout de 3 rectifications, l'énol séparé était à 88 %, et finalement ils obtenaient un énoï à 99,8 %. Ainsi était utilisée la propriété qu'a l'éther acétylacétique, d'être normalement un mélange céto-énoïque. Mais ce mélange ne renferme que 7,5 % environ d'énol ; ce qu'explique le grand nombre de rectifications, et les précautions à prendre dans la méthode de Meyer et Schoeller, pour obtenir une quantité un peu importante d'énol, et aussi la lenteur de la préparation.

Il était intéressant de comparer cette méthode avec celle que nous avons employée jusqu'ici. Cette dernière présentait *a priori* l'avantage d'obtenir l'énol rapidement et avec un bon rendement, puisque le réactif de Grignard énoïse complètement l'éther acétylacétique à 40°.

(1) *Loc. cit.*

PRÉPARATION DE L'ÉNOL

L'éther acétylacétique mis en œuvre avait les caractéristiques suivantes :

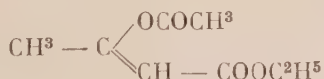
Eb : 74° sous 15 mm. ; d_4^{20} : 1,0252.

Comme agent énalisant, nous avons employé le bromure d'isopropyl-magnésium en quantité théorique. L'action du chlorure d'acétyle sur le complexe magnésien est très violente. Aussi est-il bon d'avoir recours à des précautions, et de refroidir énergiquement. On obtient finalement un liquide épais, grisâtre, qui est hydrolysé. On extrait à l'éther. La solution éthérée ainsi obtenue est séchée, puis débarrassée de l'éther au bain-marie ; et l'on fractionne dans le vide. Sous 15 millimètres, 3 fractions peuvent être séparées. La 1^e passe entre 40° et 70°, et la 3^e au-dessus de 90°. Ces fractions ne représentent à elles deux que 10 grammes environ pour 100 grammes d'éther acétylacétique, et paraissent constituées par des produits de décomposition.

Examen de la 2^e fraction. Acétate de l'Enol de l'Ether Acétylacétique :

Poids : 75 gr ; Eb 85° sous 15 mm.

Le produit de cette fraction ne donne par le zinc-diméthyle aucun dégagement gazeux, ce qui indique l'absence d'énol libre. Son indice de saponification, en milligrammes de potasse, est de 317. Il correspond à l'éther acétique :



Cet acétate n'est pas saponifiable par l'eau seule. Mais un traitement par une solution bouillante d'acide oxalique permet d'isoler un liquide incolore, à odeur fine, rappelant celle de l'éther acétylacétique. Ses constantes sont :

Eb : 75° sous 15 mm. ; n_D^{15} : 1,4511.

L'indice de réfraction est identique à celui qu'indiquent Meyer et Schoeller. Le dosage par le zinc-diméthyle lui assigne une teneur de 95 % en forme hydroxylée.

PROPRIÉTÉS

Cet émol est peu stable. Il se tautomérise avec le temps, même dans l'obscurité. Son évolution peut être facilement suivie par des dosages d'oxhydyle au moyen du zinc-diméthyle et par des déterminations d'indices de réfraction. Elle se présente ainsi :

Temps	n_D^{15}	Teneur en émol	Temps	n_D^{15}	Teneur en émol
0	1,45110	95 %	15 h.	1,42624	19,8 %
1 h.	1,44245	79,2 %	20 h.	1,42508	11,7 %
2 h.	1,43721	61,2 %	22 h.	1,42343	6,6 %
5 h.	1,43145	39,8 %	25 h.	1,42343	6,8 %
10 h.	1,42762	24,3 %			

L'émol revient à la forme stable en 22 heures environ.

Si on lui ajoute un peu d'anhydride phtalique, on constate une stabilisation notable.

Temps	n_D^{15}	Teneur en émol	Temps	n_D^{15}	Teneur en émol
0	1,45110	95 %	10 h.	1,43120	39,2 %
1 h.	1,44385	84,1 %	20 h.	1,42810	26,2 %
2 h.	1,44112	71,2 %	30 h.	1,42507	12,8 %
5 h.	1,43421	52,8 %	40 h.	1,42343	7,1 %

Cette influence retardatrice est sensible surtout à la fin. Elle peut permettre de conserver pendant deux heures environ un mélange céto-énolique de forte concentration en émol.

Nous avons vérifié le pouvoir tautomérisant très élevé

des acides et des alcalis, y compris l'ammoniaque. Le bicarbonate de sodium est beaucoup moins actif. Sa présence réduit à 10 heures la durée de l'évolution.

Le brôme est un accélérateur assez énergique à la température ordinaire. A basse température, il est beaucoup moins actif. En mesurant la quantité de brôme fixé à -7° par un mélange céto-énolique, suivant la technique de Meyer et P. Kappelmeier, nous avons pu obtenir des résultats assez précis.

Teneur en émol déterminée par les Organo-Zinciques	Teneur en émol déterminée par fixation de brôme
95 $\frac{0}{0}$	92,8 $\frac{0}{0}$
65,6 $\frac{0}{0}$	64,8 $\frac{0}{0}$
42,2 $\frac{0}{0}$	39,5 $\frac{0}{0}$
25,4 $\frac{0}{0}$	23,9 $\frac{0}{0}$

Cette méthode a l'avantage d'être très rapide.

L'énol peut être décelé par la coloration violette qu'il donne avec le perchlorure de fer. Cette coloration disparaît par addition de brôme.

CONCLUSION

L'énol que nous avons isolé paraît être, en tous points, identique à celui de K. H. Meyer et V. Schœller. En comparant les deux méthodes d'obtention, on peut conclure que celle qui utilise les Organo-Magnésiens est susceptible de conduire au même résultat que l'autre, mais beaucoup plus rapidement, et avec un bon rendement : 60 $\frac{0}{0}$ environ. Elle a de plus l'avantage de supprimer les appareils de distillation compliqués, qu'avaient employés les chimistes allemands.

CHAPITRE VII

PRÉPARATION DES ÉNOLS A PARTIR DE LEURS ÉTHERS CHLORHYDRIQUES

GÉNÉRALITÉS

Les éthers chlorhydriques des énols étaient depuis longtemps connus. Klages notamment avait préparé celui de la pulégone par action du pentachlorure de phosphore sur cette cétone. On sait, en effet, que le pentachlorure de phosphore, en réagissant sur une cétone du type :



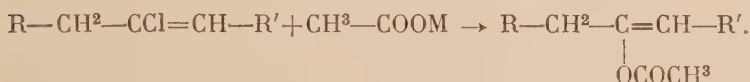
peut conduire aux dérivés suivants :

1. $R - CH^2 - CCl^2 - CH^2 - R'$
2. $R - CH = CCl - CH^2 - R'$
3. $R - CH^2 - CCl = CH - R'$
4. $R - CHCl - CHCl - CH^2 - R'$
5. $R - CH^2 - CHCl - CHCl - R'$
6. $R - C \equiv C - CH^2 - R'$
7. $R - CH^2 - C \equiv C - R'$

les dérivés 6 et 7 étant susceptibles de fixer une molécule HCl, pour donner 2 et 3. En opérant dans certaines conditions, il est possible d'obtenir surtout les hydrocarbures éthyléniques chlorés 2 et 3. Or ceux-ci ne sont autres que les éthers chlorhydriques des énols :



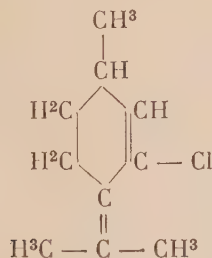
Ces éthers chlorhydriques ne peuvent être saponifiés sans l'intervention d'agents minéraux, doués d'un grand pouvoir tautomérisant. Aussi, pour les utiliser à la préparation des énols, était-il indispensable, de les transformer en éthers-sels plus facilement saponifiables. Or, comme les éthers acétiques des énols sont hydrolysés, souvent par l'eau seule, et dans tous les cas que nous avons vus, par une solution faiblement concentrée d'acide oxalique, il était logique d'essayer de transformer les éthers chlorhydriques en éthers acétiques au moyen d'un acétate alcalin ou de l'acétate d'argent :



1^o PRÉPARATION DU PULÉGONE-ÉNOL

Nous avons expérimenté la méthode sur la pulégone. Le pulégone-énol ayant été déjà isolé par MM. Grignard et Savard au moyen des Organo-Magnésiens, ce fait devait permettre, par comparaison des produits obtenus dans les deux cas, de juger la valeur de la nouvelle méthode.

a) Préparation de l'éther chlorhydrique du Pulégone-Enol.



Nous sommes partis de pulégone extraite de l'essence de menthe Pouliot. Elle présentait les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{l} n_D^{1,2} : 1,47392; \quad d_4^{1,2} : 930 \\ R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé ; } 45,90 \\ \text{calculé ; } 45,82 \end{array} \right. \end{array}$$

100 grammes furent traités par la quantité théorique de pentachlorure de phosphore, dans l'éther de pétrole, suivant la méthode de Klages. La réaction fut considérée comme terminée, quand on n'observait plus de dégagement de gaz chlorhydrique. Le produit de la réaction fut alors coulé dans l'eau glacée, puis décanté. L'huile brune obtenue fut lavée à l'eau, puis avec une solution de soude à 10 %, et de nouveau à l'eau. Elle fut ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre, et distillée dans le vide. Nous avons isolé 77 grammes d'un produit, dont les constantes étaient :

E_b : 88°-89° sous 12 mm ; d_4^{15} : 0,995 ; n_D^{15} : 1,49889

R_m (trouvé : 50,25

(calculé pour l'éther chlorhydrique : 50,18

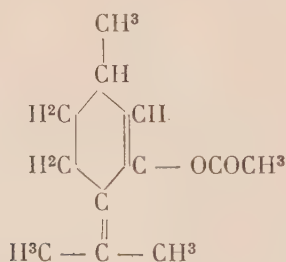
ce qui montre l'identité de ce produit avec celui de Klages, qui avait comme constantes :

E_b : 100°-101° sous 25 mm. ; n_D^{15} : 1,49928 ; d_4^{15} : 0,983

d'où :

R_m : 50,21.

b) Transformation en Ether Acétique et Hydrolyse



En vue de cette transformation, des essais ont été effectués avec l'acétate de sodium, l'acétate de potassium, et l'acétate d'argent. L'opération est simple. L'éther chlorhydrique est dissous dans de l'alcool bouillant en présence d'une quantité d'acétate égale à trois fois la théorie, environ. On maintient ensuite à l'ébullition. La formation de l'éther acétique peut être facilement suivie par le dépôt de chlorure au fond

du ballon à réaction. Lorsque ce dépôt ne paraît plus augmenter, on laisse refroidir, puis on jette le mélange dans l'eau. L'énol qui prend naissance par l'hydrolyse spontanée est extrait à l'éther. Celui-ci est chassé au bain-marie, et il reste finalement un mélange d'énol et d'éther chlorhydrique non transformé, que l'on rectifie dans le vide.

Avec l'acétate de sodium, la production d'éther acétique est lente, et très incomplète ; la rectification ne permet pas d'isoler un énol pur.

De bien meilleurs résultats sont obtenus par l'emploi de l'acétate d'argent, et surtout de l'acétate de potassium anhydre. Avec ce dernier la production de l'éther acétique est rapide, et sensiblement complète. La rectification dans le vide permet d'isoler un liquide incolore, possédant une fine odeur menthée. Ses constantes sont :

$$n_D^{12} : 1,48115 ; \quad d_4^{12} : 0,9130$$

$$R_m \begin{cases} \text{trouvé : } 47,38 \\ \text{calculé : } 46,76 \end{cases}$$

Un dosage d'oxydryle indique une teneur de 98,2 % en énol. Cet énol est identique à celui qu'avaient obtenu MM. Grignard et Savard, et dont les constantes étaient :

$$n_D^{16} : 1,47690 ; \quad d_4^{16} : 0,9087$$

$$R_m : 47,25$$

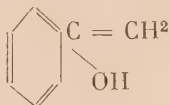
Les différences, très légères d'ailleurs, que l'on peut observer entre les constantes des deux produits, s'expliquent par le fait que les constantes des pulégones utilisées dans les deux cas présentaient des différences du même ordre.

CONCLUSION

Si l'on compare le rendement obtenu ici, c'est-à-dire 40 % environ de la pulégone, avec celui qui fut obtenu par MM. Grignard et Savard, on constate que la méthode aux Organo-Magnésiens est un peu supérieure. Mais ce fait ne peut étonner, attendu que l'énolisation de la pulégone par

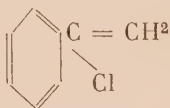
le réactif de Grignard constitue un cas privilégié dans les phénomènes d'énolisation.

2^o PRÉPARATION DE L'ACÉTOPHÉNONE-ÉNOL



La méthode précédente a été appliquée à l'acétophénone, et nous a permis d'isoler, pour la première fois, l'acétophénone-énol.

a) *Préparation de l'éther chlorhydrique de l'acétophénone-énol*



Cet éther chlorhydrique s'obtient facilement par action du pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone. La préparation peut être réalisée sans emploi de solvant, en refroidissant suffisamment le mélange réactionnel. Mais il est préférable d'utiliser un solvant. L'éther de pétrole, notamment, donne d'excellents résultats. Les réactifs sont utilisés dans les proportions suivantes :

Acétophénone : 1 p.

Ether de pétrole : 3 p.

Pentachlorure de phosphore : quantité théorique.

Par léger chauffage du mélange, la réaction s'amorce. Elle se continue d'elle-même, et entretient une douce ébullition de l'éther de pétrole. L'ébullition terminée, c'est-à-dire au bout de 6 à 8 heures, on chauffe jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique, ce qui demande encore 5 ou 6 heures. Le mélange coloré en brun est, après refroidissement, coulé sur de la glace pilée. On décante, on extrait

à l'éther de pétrole la solution aqueuse. La solution éthérée totale est lavée avec une lessive alcaline faible, puis avec de l'eau. Elle est alors séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis chauffée au bain-marie pour éliminer l'éther de pétrole. Il reste ainsi une huile brune qui est rectifiée. On obtient finalement, avec un rendement voisin de 50 %, un produit sensiblement incolore, dont le point d'ébullition est de 195° à la pression ordinaire et concorde avec celui qu'indique la littérature.

b) *Transformation en éther acétique et obtention de l'acétophénone-énol.*



Cette transformation, assez pénible, peut être réalisée en portant à l'ébullition un mélange de :

Ether chlorhydrique : 1 p.

Acétate de potassium : 1 p. 1/2.

Alcool ordinaire : 5 p.

La solution formée se trouble peu à peu, par suite de la formation de chlorure de potassium, qui s'insolubilise. La réaction est lente, et il faut attendre environ 10 heures, pour que le dépôt salin n'augmente plus visiblement. Après refroidissement, on jette dans l'eau et on extrait à l'éther. Celui-ci est éliminé au bain-marie, en même temps que l'alcool. L'huile obtenue est rectifiée.

On sépare ainsi une première fraction bouillant à 194° — 196°, et constituée par de l'éther chlorhydrique non transformé. Une 2^e fraction distille entre 200° et 210°, et il n'est pas possible d'en isoler un corps bouillant à point fixe. Elle présente d'ailleurs un indice de saponification qui varie à chaque opération, tout en restant nettement inférieur à celui de l'acétate d'énol. On se trouve en présence d'un mélange d'acétate d'énol et d'énol, celui-ci provenant d'une hydrolyse partielle de l'acétate. En effet si, renonçant à fractionner, on soumet ce mélange à un traitement, pendant

1 heure environ, à l'eau bouillante acidulée par l'acide oxalique, on peut séparer par rectification un produit bouillant à 205°. C'est l'acétophénone-énol dont les constantes sont :

$$\begin{aligned} n_D^{15} &: 1,53405; & d_4^{15} &: 1,0325 \\ R_m & \left(\begin{array}{l} \text{trouvé : } 36,6 \\ \text{calculé : } 36,6 \end{array} \right. \end{aligned}$$

alors que celles de l'acétophénone initiale étaient :

$$n_D^{15} : 1,53331; \quad d_4^{15} : 1,0332.$$

D'autre part, des dosages d'oxhydryle indiquent une teneur de 75 % en forme énolique.

Propriétés de l'Acétophénone-Enol. — L'acétophénone-énol est très instable. L'évolution du mélange céto-énolique à 75 %, suivie par des dosages d'oxhydryle et des déterminations d'indices de réfraction, s'avère totale au bout de 10 heures environ, à l'obscurité. A la lumière, elle est réduite de moitié.

Les agents minéraux ont un pouvoir tautomérisant élevé. Le bicarbonate de sodium et le gaz carbonique eux-mêmes ont une influence très marquée.

Le brôme exerce une action moins grande. Cependant, même en opérant à basse température, il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats concordants par la méthode de dosage de K. H. Meyer et Kappelmeier.

Par le perchlorure de fer, l'acétophénone-énol ne donne pas de coloration. L'ammoniaque ne donne aucune précipitation d'énolate.

Cet énol est donc particulièrement difficile à conserver. Il convient de noter que sa stabilité était probablement diminuée du fait qu'il était fortement souillé par la forme cétonique.

Conclusion sur la méthode de préparation. — La méthode que nous avons utilisée pour l'obtention du pulégone-énol et de l'acétophénone-énol conduit, comme celle qui met à contribution les organo-magnésiens, aux éthers acétiques

des énoles. Mais ceux-ci semblent être plus facilement obtenus par les organo-magnésiens et avec de meilleurs rendements en général.

On peut conclure que ces derniers devront être utilisés pour la préparation des énoles, quand leur pouvoir énoisant sur les cétones correspondantes, sera suffisant. Dans les autres cas, on pourra utiliser avec succès les éthers chlorhydriques des énoles.

Il faut cependant remarquer que ces éthers peuvent être parfois difficilement accessibles. Leur obtention par l'action du pentachlorure de phosphore sur les cétones n'est pas, en effet, absolument générale.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — PHÉNOMÈNES D'ÉNOLISATION

J'ai indiqué une technique nouvelle de la méthode de Zerevitinoff, pour le dosage de l'hydrogène actif, qui permet d'employer les Organo-Magnésiens préparés à la manière habituelle, c'est-à-dire dans l'oxyde d'éthyle.

J'ai appliqué cette méthode à l'étude des phénomènes d'énolisation produits sur les cétones suivantes :

Acétone, oxyde de mésityle, butyrone, dibutylcétone, cyclohexanone, p. méthylcyclohexanone, cyclopentanone, menthone, thuyone, carvone, dibenzylcétone.

En possession des résultats obtenus avec les différents Organes-Magnésiens, j'ai pu tirer les conclusions suivantes :

1° L'énolisation des cétones par le réactif de Grignard est un fait absolument général.

2° Chaque organo-magnésien exerce une action énolisante qui lui est propre.

3° Les Organo-Magnésiens bromés et leurs correspondants iodés sont à peu près également actifs, les premiers montrant cependant une légère supériorité.

4° Les Organo-Magnésiens primaires se distinguent peu entre eux, exception faite pour ceux renfermant le radical butyl, qui sont, parfois très nettement, les moins actifs.

5° Les Organo-Magnésiens secondaires sont, en général, beaucoup plus actifs que les primaires et parmi eux se détachent particulièrement ceux préparés à partir d'halogénures d'isopropyle.

6° Le chlorure de butyl-magnésium tertiaire est, de beau-

coup le plus énoisant de tous les Organo-Magnésiens, et cela dans tous les cas. Cette constance est remarquable, si l'on considère que les Organo-Magnésiens secondaires, bien que presque toujours supérieurs aux primaires, peuvent exceptionnellement se montrer inférieurs à quelques-uns d'entre eux.

7° Les cétones de la série grasse sont faiblement énoisées.

8° Les cétones aromatiques sont plus aptes à l'énoisation, et il semble que ce soit dans la série terpénique, que doivent être recherchées les manifestations les plus marquées de ce phénomène.

9° Il ne paraît pas possible de prévoir les aptitudes à l'énoisation d'une cétone, par simple examen de sa constitution. La possibilité de créer par la tautomérisation un système de doubles liaisons conjuguées dans la molécule peut être favorable. Mais cette influence n'est pas prépondérante ; et il en est de même pour celle que paraît exercer la ramification de la chaîne.

10° En général, la température influe favorablement sur l'intensité de l'énoisation, mais de façon souvent restreinte, sauf dans le cas des cétones terpéniques.

11° Les cétones ne renferment pas d'éno, en général. Quand elles en renferment, c'est en très petite quantité. Les phénomènes d'énoisation produits par les Organo-Magnésiens ne proviennent donc pas d'un simple déplacement d'équilibre d'un mélange céto-énolique. Ils semblent résulter plutôt de réactions de coupure de complexes oxoniums magnésiens, comparables à celles qui conduisent aux phénomènes de réduction.

J'ai pu fournir quelques présomptions sérieuses en faveur de cette hypothèse formulée par M. Grignard.

II. — PRÉPARATION DES ÉNOLS

Après avoir isolé les énois suivants :

Enol de l'oxyde de mésityle, thuyone-énol, carvone-énol, cyclohexanone-énol, pulégone-énol, acétophénone-énol, à

des degrés de pureté variables, j'ai pu conclure que la méthode de préparation, qui utilise le pouvoir énolisant des Organo-Magnésiens est très générale.

J'ai indiqué une nouvelle méthode d'obtention qui a son point de départ dans les éthers chlorhydriques des énols. Ces éthers, souvent accessibles par action du pentachlorure de phosphore sur les cétones, sont transformés par l'acétate de potassium en éthers acétiques, qui conduisent à l'énol par hydrolyse.

Cette méthode, qui paraît inférieure à la première est cependant susceptible de la remplacer dans les cas où le pouvoir énolisant des Organo-Magnésiens est insuffisant.

III. — PROPRIÉTÉS DES ÉNOLS

J'ai vérifié sur les énols obtenus les propriétés suivantes :

1° Les énols ont un point d'ébullition un peu supérieur à celui des cétones isomères.

2° Ils présentent toujours une exaltation de la réfraction moléculaire, quand ils renferment un système de doubles liaisons conjuguées.

3° Ils se tautomérisent rapidement, et le cas du pulégone-énol doit être considéré comme exceptionnel.

4° La lumière est un accélérateur de tautomérisation.

5° La présence de la forme cétonique dans l'énol facilite son évolution.

6° Il est très difficile de retarder l'évolution. Cependant, certains corps comme l'anhydride phtalique et l'acide oxalique ont parfois une influence retardatrice marquée.

7° Les agents minéraux, acides ou alcalins, ont un pouvoir tautomérisant très élevé. La méthode de Dimroth, qui consiste à doser les énols par neutralisation de leur H acide par la soude n'est donc applicable que tout à fait exceptionnellement.

Le bicarbonate de sodium et le gaz carbonique, lui-même, influent défavorablement sur la conservation des énols.

Le brôme agit, aussi, assez énergiquement, dans le même sens. La méthode de dosage par fixation du brôme sur la double liaison énolique est d'application délicate, et souvent impossible.

Il en est de même pour celle qui utilise la précipitation de l'énol par addition d'ammoniaque dans les mélanges céto-énoliques.

J'ai pu ainsi conclure que la seule méthode recommandable pour doser l'énol dans les mélanges céto-énoliques est celle de MM. A. Job et Reich au moyen des Organano-Zinciques.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

COULEUR ET CONSTITUTION

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

V. GRIGNARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 3 avril 1930.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université.

POUR LE RECTEUR ET PAR DÉLÉGATION :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

JEAN LÉPINE.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

I. — Action éolisante des Organo-Magnésiens Historique...	7
II. — Phénomènes d'énolisation produits par les Organo-Magnésiens dissous dans l'oxyde d'amyle.....	10
III. — Phénomènes d'énolisation produits par les Organo-Magnésiens dissous dans l'éther ordinaire.....	14
IV. — Enolisation de l'acétone.....	21
V. — Enolisation de la butyrone	24
VI. — Enolisation de l'oxyde de mésityle.....	28
VII. — Enolisation de la dibutylcétone.....	31
VIII. — Enolisation de la dibenzylcétone.....	33
IX. — Enolisation de l'acétophénone.....	35
X. — Enolisation de la cyclopentanone.....	38
XI. — Enolisation de la cyclohexanone.....	40
XII. — Enolisation de la p. méthyleyclohexanone.....	43
XIII. — Enolisation de la carvone.....	46
XIV. — Enolisation de la thuyone.....	50
XV. — Enolisation de la menthone.....	53
XVI. — Conclusion.....	55
XVII. — L'équilibre céro-énolique et le mécanisme de l'énolisation	57

DEUXIÈME PARTIE

I. — Préparation des éols au moyen des Organo-Magnésiens. Généralités	65
II. — Énol de l'oxyde de mésityle.....	69
III. — Carvone-énol.....	76
IV. — Thuyone-énol.....	82
V. — Cyclohexanone-énol	87
VI. — Énol de l'éther acétylacétique.....	92
VII. — Préparation des éols à partir de leurs éthers chlorhydriques. Généralités.....	96
VIII. — Pulégone-énol	97
IX. — Acétophénone-énol	100
IX. — Conclusions générales.....	105

Imp. des Presses Universitaires de France.
Paris-Saint-Amand. — 3-7-1930.
